V.N. ALEKSEEV

ANALYSE QUALITATIVE

V. Alexéev

ANALYSE QUALITATIVE

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre I. Introduction 9

§ 1. Objet et méthodes de la chimie analytique 9
§ 2. Réalisation des réactions analytiques 13
§ 3. Réactions microcristalloscopiques 17
§ 4. Concentration des solutions de réactifs 20
§ 5. Conditions de réalisation des réactions. Sensibilité et spécificité des réactions 23
§ 6. Analyse fractionnée et analyse systématique 28
§ 7. Classification des cations en analyse qualitative. Réactifs généraux 29
§ 8. Historique 35
Questions et problèmes 41

Chapitre II. Premier groupe des cations . 43

Généralités 43
§ 9. Loi d'action de masse 43
§ 10. Degré de dissociation. Electrolytes forts et électrolytes faibles 48
§ 11. Constantes de dissociation des électrolytes faibles . . . 53
§ 12. Déplacement des équilibres ioniques. Action des ions communs 59
§ 13. Etat des électrolytes forts en solution 62
§ 14. Activité. Coefficient d'activité 65
§ 15. Dissociation de l'eau. Indice d'hydrogène (pH) 70
§ 16. Systèmes tampons 76
§ 17. Détermination du pH du milieu au cours de l'analyse qualitative 83
Questions et problèmes 88

Réactions et analyse des cations du premier groupe 90
§ 18. Caractéristiques générales 0
§ 19. Réactions du cation K^+ 91
§ 20. Réactions du cation Na^+ 96
§ 21. Réactions du cation NH_4^+ 100
§ 22. Réactions du cation Mg^{++} 104
§ 23. Analyse d'un mélange de cations du premier groupe . . . 110
Questions et problèmes 116

Chapitre III. Deuxième groupe des cations 118

Généralités 118
§ 24. Produit de solubilité 118
§ 25. Action des ions communs sur la solubilité. Effet de sel 125
§ 26. Formation des précipités 130
§ 27. Précipitation fractionnée 142

§ 28. Dissolution des précipités 144
§ 29. Transformation des électrolytes peu solubles les uns dans les autres 148
§ 30. Sens des réactions d'échange 153
§ 31. Nouvelles conceptions sur la nature des acides et des bases 155
Questions et problèmes 160
Réactions et analyse des cations du deuxième groupe 162
§ 32. Caractéristiques générales 162
§ 33. Action du réactif général 164
§ 34. Mode opératoire des réactions de séparation . 167
§ 35. Réactions du cation Ba^{++} 173
§ 36. Réactions du cation Sr^{++} 176
§ 37. Réactions du cation Ca^{++} 178
§ 38. Analyse d'un mélange de cations du deuxième groupe . . . 181
Questions et problèmes 189

Chapitre IV. Troisième groupe des cations 191

Généralités 191
§ 39. Précipitation des sulfures 191
§ 40. Action des acides sur les sulfures . 196
§ 41. Systèmes colloïdaux 201
§ 42. Coprécipitation 208
Questions et problèmes 211
§ 43. Hydrolyse des sels 212
§ 44. Degré d'hydrolyse et pH des solutions de sel 221
§ 45. Composés amphotères 230
Questions et problèmes 236
§ 46. Sels doubles et sels complexes 238
§ 47. Structure des composés complexes 240
§ 48. Stabilité des complexes 244
§ 49. Importance des composés complexes pour l'analyse . . . 249
§ 50. Réactions d'oxydo-réduction 255
Questions et problèmes 266
Réactions et analyse des cations du troisième groupe 268
§ 51. Caractéristiques générales 268
§ 52. Action du réactif général 274
§ 53. Réactions du cation Al^{+++} 279
§ 54. Réactions des ions chrome 285
§ 55. Réactions des cations fer 291
§ 56. Réactions du cation Mn^{++} 296
§ 57. Réactions du cation Zn^{++} 301
§ 58. Réactions du cation Co^{++} 307
§ 59. Réactions du cation Ni^{++} 311
§ 60. Analyse d'un mélange de cations du troisième groupe . . . 313
Questions et problèmes 336

Chapitre V. Quatrième groupe des cations . 338

Généralités 338
§ 61. Potentiels d'oxydation 338
§ 62. Sens des réactions d'oxydo-réduction 345
§ 63. Influence des concentrations et de la réaction du milieu 350
§ 64. Constantes d'équilibre des réactions d'oxydo-réduction . . 354
Questions et problèmes 360

3

Réactions et analyse des cations du quatrième groupe 361
§ 65. Caractéristiques générales 361
§ 66. Action des réactifs généraux 364
§ 67. Réactions du cation Ag^+ 371
§ 68. Réactions du cation Pb^{++} 373
§ 69. Réactions des cations mercure 375
§ 70. Réactions du cation Cu^{++} 378
§ 71. Réactions du cation Cd^{++} 381
§ 72. Réactions du cation Bi^{+++} 384
§ 73. Analyse d'un mélange de cations du quatrième groupe 392
Questions et problèmes 400

Chapitre VI. Cinquième groupe des cations 402

§ 74. Caractéristiques générales 402
§ 75. Action du réactif général 407
§ 76. Réactions des ions arsenic 412
§ 77. Réactions des ions antimoine 417
§ 78. Réactions des ions étain 421
§ 79. Analyse d'un mélange d'ions du Vème groupe 426
§ 80. Analyse qualitative des cations sans sulfure d'hydrogène 435
Questions et problèmes 438

Chapitre VII. Eléments Ti, V, Mo, W 439

§ 81. Caractéristiques générales . . . 439
§ 82. Réactions de l'ion Ti^{++++} 442
§ 83. Réactions de l'ion VO_3^- 443
§ 84. Réactions de l'ion MoO_4^{--} 445
§ 85. Réactions de l'ion WO_4^{--} 447
§ 86. Analyse d'un mélange d'ions Ti^{++++}, VO_3^-, MoO_4^{--}, WO_4^{--} 448
Questions et problèmes 451

Chapitre VIII. Anions 453

§ 87. Classification des anions 453
Premier groupe des anions 454
§ 88. Réactions de l'ion sulfate SO_4^{--} 455
§ 89. Réactions de l'ion sulfite SO_3^{--} 456
§ 90. Réactions de l'ion thiosulfate $S_2O_3^{--}$ 459
§ 91. Réactions de l'ion carbonate CO_3^{--} 461
§ 92. Réactions de l'ion phosphate PO_4^{---} . . . 462
§ 93. Réactions des ions borate $B_4O_7^{--}$ et BO_2^- 466
§ 94. Réactions de l'ion fluorure F^- 467
§ 95. Réactions de l'ion silicate SiO_3^{--} 469
§ 96. Réactions de l'ion oxalate $C_2O_4^{--}$ 471
Deuxième groupe des anions . . . 473
§ 97. Réactions de l'ion chlorure Cl^- 474
§ 98. Réactions de l'ion bromure Br^- 477
§ 99. Réactions de l'ion iodure I^- 479
§ 100. Réactions de l'ion sulfure S^{--} 482
§ 101. Réactions de l'ion thiocyanate CNS^- 486
§ 102. Réactions de l'ion ferrocyanure $[Fe(CN)_6]^{----}$ 489
§ 103. Réactions de l'ion ferricyanure $[Fe(CN)_6]^{---}$ . . . 490
§ 104. Analyse d'un mélange d'anions du IIème groupe . . 493

Troisième groupe des anions 496
§ 105. Réactions de l'ion nitrate NO_3^- 496
§ 106. Réactions de l'ion nitrite NO_2^- 499
§ 107. Réactions de l'ion acétate CH_3COO^- . 501
§ 108. Réactions de l'ion permanganate MnO_4^- 502
§ 109. Analyse d'un mélange d'anions des Ier, IIème et IIIème groupes 504
Questions et problèmes 511

Chapitre IX. Analyse d'une substance (Recherche des cations et des anions) 513
§ 110. Observations préliminaires et préparation de la substance pour l'analyse 513
§ 111. Essais préliminaires 514
§ 112. Recherche des cations 519
§ 113. Recherche des cations en présence de l'anion PO_4^{---} . . . 526
§ 114. Identification des anions 532
§ 115. Analyse des métaux et des alliages 536
Questions et problèmes 544

Chapitre X. Analyse à la touche 545
§ 116. Caractéristiques générales 545
§ 117. Réactions à la touche de certains cations . . 548
Appendice 563
I. Réactifs de l'analyse qualitative 565
II. Degré de dissociation des acides, bases et sels en solution aqueuse (à 18°) 572
III. Constantes de dissociation et pK de quelques électrolytes faibles 573
IV. Solubilité et produit de solubilité de quelques électrolytes peu solubles (à la température ambiante) . . . 575
V. Constantes d'instabilité de quelques complexes . . . 578
VI. Préparation de mélanges tampons 579
VII. Solutions d'indicateurs de pH 580
VIII. Potentiels normaux d'oxydo-réduction . . . 581
IX. Masses atomiques de quelques éléments . . . 583
Index 584

CHAPITRE I

INTRODUCTION

§ 1. Objet et méthodes de la chimie analytique

La chimie analytique est la science étudiant l'élaboration et la théorie des méthodes d'analyse chimique à l'aide desquelles on met en évidence la composition chimique de substances ou de leurs mélanges. L'analyse permet de déterminer la *composition qualitative* de la substance considérée, c'est-à-dire identifier les éléments ou ions dont elle se compose, et la *composition quantitative*, c'est-à-dire établir des proportions des éléments ou ions que l'on identifie.

Le but de l'*analyse qualitative* est l'identification ou la recherche des éléments ou ions qui constituent une substance à étudier.

L'*analyse quantitative* se propose de déterminer la composition quantitative des corps simples qui constituent la substance étudiée.

L'analyse qualitative doit précéder l'analyse quantitative. Il faut recourir à l'analyse qualitative même quand on a à déterminer dans la substance étudiée le pourcentage d'un constituant dont la présence est connue avec certitude. Cela s'explique par le fait qu'on ne peut choisir la méthode de dosage quantitatif convenable que si l'on connaît quels autres éléments ou ions sont présents dans la substance étudiée.

La chimie analytique et, en particulier, l'analyse qualitative ont une importance scientifique et pratique énorme, car elles sont les méthodes principales qui permettent d'étudier les substances et leurs transformations. Elles jouent également un très grand rôle dans les disciplines scientifiques voisines de la chimie: minéralogie, géologie, physiologie, microbiologie, ainsi qu'en médecine, en agronomie et dans la technique.

Dans tout travail scientifique touchant plus ou moins aux phénomènes chimiques, le chercheur doit recourir aux méthodes de la chimie analytique. Ses applications pratiques ne sont pas moins importantes. L'analyse chimique est d'une extrême importance pour l'économie nationale; elle est indispensable au contrôle chimique de la production dans les branches essentielles de l'industrie, ainsi qu'à l'étude chimique des sols, des engrais, des produits agricoles, des minerais, etc.

Les tâches de l'analyse qualitative, c'est-à-dire l'identification des éléments ou des ions entrant dans la composition d'une substance,

peuvent être remplies au moyen de méthodes diverses. Ce sont les méthodes chimiques, physiques et physico-chimiques. (Il en est de même en analyse quantitative.)

Les *méthodes chimiques* d'analyse qualitative font passer l'élément ou l'ion recherché dans un nouveau composé possédant telles ou telles propriétés caractéristiques grâce auxquelles on peut établir que ce composé est obtenu. La transformation chimique qui se produit dans ce cas s'appelle *réaction analytique* et la substance qui la provoque s'appelle *réactif*.

Selon la quantité de substance sur laquelle on opère pour réaliser les réactions analytiques, on distingue la macroanalyse, la microanalyse, la semi-microanalyse et l'ultramicroanalyse qualitatives.

La *macroanalyse* étudie des quantités relativement grandes de substance: 0,5 à 1 g ou, dans le cas d'une solution, 20 à 50 ml. Les réactions sont réalisées dans des tubes à essai ordinaires (de volume 10 à 20 ml), dans des bechers ou dans des ballons. Les précipités sont séparés des solutions par filtration sur papier-filtre.

La *microanalyse* utilise habituellement des quantités environ 100 fois plus faibles de substance, c'est-à-dire quelques milligrammes de substance solide ou quelques dixièmes de millilitre de solution. On emploie des réactions de grande sensibilité qui permettent d'identifier les différents constituants même s'ils se trouvent à l'état de traces. Les réactions sont réalisées par la méthode microcristalloscopique ou par l'analyse à la touche.

Avec la *méthode microcristalloscopique* les réactions se font sur un *porte-objet de verre*. La présence de l'ion (ou de l'élément) recherché est reconnue en examinant au microscope l'aspect des cristaux formés.

Dans l'*analyse à la touche* (*stilliréactions*) on emploie des réactions qui s'accompagnent d'un virage de coloration de la solution ou d'une obtention de précipités colorés. Les réactions se font sur une bande de papier-filtre ; on y dépose successivement dans un ordre bien défini des gouttes de solution à étudier et de réactifs. On obtient ainsi sur le papier une tache colorée, d'après la couleur de laquelle on juge de la présence de l'ion recherché dans la solution étudiée. On peut aussi effectuer les réactions à la touche sur des plaques à godets de porcelaine, sur des verres de montre, dans des capsules de porcelaine, etc.

La *semi-microanalyse* est intermédiaire entre la macro et la microanalyse. Elle utilise des quantités de substances à analyser de l'ordre de $^1/_{20}$ ou $^1/_{25}$ de celles qu'emploie la macroanalyse, soit environ 50 mg de substance solide ou 1 ml de solution. La semi-microanalyse présente de nombreux avantages sur la macroanalyse et, si on travaille avec le soin nécessaire, ses résultats ne sont pas moins sûrs.

Dans l'*ultramicroanalyse* on étudie des quantités de substance

inférieures à 1 mg. Toutes les opérations s'effectuent sous le microscope.

Les différentes techniques opératoires correspondant à diverses méthodes d'analyse sont schématisées fig. 1, où sont comparés certains moyens employés pour séparer les précipités des solutions.

Comme toute méthode expérimentale, les méthodes de la chimie analytique ont un domaine d'application limité, hors duquel elles sont inefficaces. Ainsi, les méthodes existantes ne satisfont pas toujours les exigences croissantes de la science et de la technique en matière de sensibilité ; elles ne conviennent pas toujours à la recherche et à l'identification de traces de diverses impuretés. De même, la vitesse d'exécution des analyses menées par les méthodes chimiques ne satisfait pas les besoins de la production, où il est d'une extrême importance d'obtenir opportunément des résultats d'analyse pour pouvoir agir sur le processus technologique en cours.

Aussi les méthodes d'analyse physiques et physico-chimiques évoluent-elles de plus en plus à côté des méthodes chimiques auxquelles elles sont dans certains cas préférables.

Les *méthodes physiques* sont fondées sur la relation qui existe entre la composition chimique d'une substance et certaines de ses propriétés physiques. C'est le cas de l'*analyse spectrale* qui étudie les spectres d'émission qui apparaissent quand on introduit un corps dans la flamme d'un bec de Bunsen, d'un arc électrique, etc. La présence dans le spectre des raies correspondant aux longueurs d'onde caractéristiques d'éléments donnés permet de déceler ces derniers dans la substance à analyser. L'intensité des raies dans le spectre donne la possibilité d'apprécier la teneur quantitative en ces éléments.

La méthode spectroscopique est extrêmement sensible (on peut identifier de 10^{-6} à 10^{-8} g d'élément); elle exige peu de temps et de petites quantités de substance.

Il faut mentionner aussi l'*analyse par fluorescence*, dans laquelle on observe la *fluorescence* obtenue ordinairement en éclairant l'objet à étudier par des rayons ultraviolets. On utilise comme source de ces rayons une lampe de quartz à vapeur de mercure munie d'un filtre en verre transparent à l'ultraviolet * et absorbant les rayons visibles. L'analyse par fluorescence est encore plus sensible que l'analyse spectroscopique (et permet d'identifier jusqu'à 10^{-10} g de substance). Mais seuls certains corps ont une fluorescence caractéristique à la lumière de Wood, ce qui limite fortement la possibilité d'emploi de cette analyse. Cependant, on s'en sert avec succès dans diverses branches de la science et de la technique (pour l'analyse des corps minéraux et organiques, en biologie, en médecine, pour l'examen des

* La lumière de Wood (*N.d.R.*)

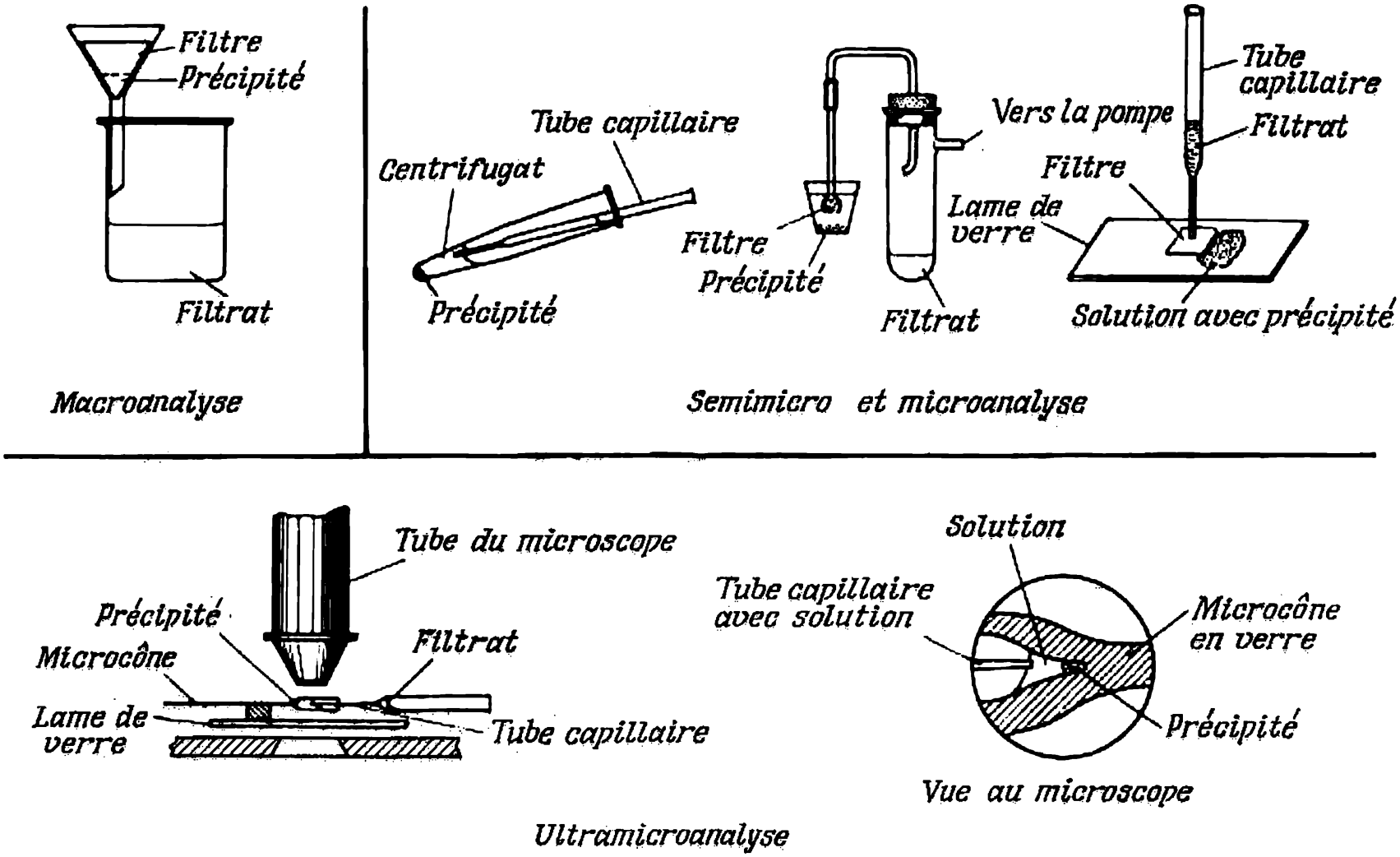


Fig. 1. Séparation du précipité de la solution par diverses méthodes d'analyse

produits alimentaires et des tannants du cuir, pour trier le verre, pour étudier les gisements de pétrole, etc.).

Parmi les méthodes physico-chimiques de l'analyse qualitative, il faut surtout mentionner la *chromatographie*. On fait passer la solution étudiée par une colonne d'adsorbant solide pulvérulent (Al_2O_3 par exemple) contenu dans un tube de verre. Etant donné que le pouvoir d'adsorption * diffère considérablement pour les différents ions ou substances, ceux-ci peuvent être séparés et identifiés sur la colonne grâce à leur coloration propre ou en les traitant par des réactifs donnant avec eux des composés différemment colorés.

Notons également la *méthode polarographique*, dans laquelle une solution est soumise à l'électrolyse avec une électrode à goutte de mercure dans un appareil spécial (appelé polarographe). Le polarographe trace automatiquement la courbe intensité-potentiel qui montre les variations d'intensité de courant quand la tension augmente. D'après cette courbe, on peut non seulement identifier qualitativement les cations présents dans la solution, mais les déterminer quantitativement. La méthode est extrêmement sensible et sa mise en œuvre ne demande que très peu de temps. Elle convient particulièrement à l'identification des traces d'impuretés dans les métaux, les alliages, etc.

Il faut signaler l'*analyse par les atomes marqués* (traceurs atomiques), c'est-à-dire par les isotopes radioactifs d'éléments déterminés, ainsi que l'*analyse par activation* fondée sur la formation d'isotopes (ou de nouveaux éléments) radioactifs en bombardant le corps à étudier par des particules élémentaires. Ces méthodes ne seront pas examinées ici.

Les particularités des méthodes physiques et physico-chimiques, que nous avons indiquées plus haut, déterminent leur rôle sans cesse croissant dans la pratique de l'analyse. Toutefois, le rôle dominant appartient toujours aux méthodes chimiques qui, elles aussi, se développent rapidement. Ces méthodes sont également les plus importantes dans l'étude de la chimie analytique.

Ce livre ne traite que des méthodes d'analyse minérale. On étudie les substances organiques par d'autres méthodes dont les principales sont exposées dans des ouvrages spéciaux.

§ 2. Réalisation des réactions analytiques

Les réactions analytiques peuvent être effectuées par voie sèche ou par voie humide.

Dans le premier cas, on utilise la substance étudiée et les réactifs à l'état solide et on réalise la réaction en les chauffant à haute tempé-

* On appelle *adsorption* le processus de fixation des ions ou molécules de certaines substances à la surface d'un corps poreux primitivement en liberté dans le milieu environnant.

rature. Dans le second, on observe les interactions entre la substance et les réactifs en solution.

Parmi les réactions qui s'effectuent par voie sèche, on compte par exemple la *coloration des flammes* par les sels de certains métaux. Ainsi, les sels de sodium, portés sur un fil de platine dans la flamme incolore d'un Bunsen, la colorent en jaune vif, les sels de potassium en violet pâle, ceux de strontium en rouge carmin, ceux de baryum en vert, etc. Dans des conditions convenables, cette coloration permet de déceler la présence d'éléments en question dans la substance à analyser.

Les réactions par voie sèche comprennent la *formation de perles colorées* à partir du tétraborate de sodium (borax) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, ou à partir de l'hydrogénophosphate de sodium et d'ammonium $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ par fusion avec les sels de certains métaux, ainsi que la *fusion* de la substance solide étudiée avec tels ou tels « fondants », par exemple avec des mélanges solides de Na_2CO_3 et K_2CO_3 ou de Na_2CO_3 et KNO_3, etc.

Ces méthodes appelées *pyrochimiques* sont largement employées pour la détermination des minéraux et des roches.

On utilise parfois la *méthode de trituration* de la substance solide étudiée avec un réactif solide. Dans cette méthode, proposée en 1898 par le savant russe F. Flavitski, on se sert des réactions de formation de composés colorés des éléments recherchés. Ainsi, pour identifier le cobalt, on triture quelques cristaux de la substance solide, par exemple $CoSO_4$, sur une plaque de porcelaine avec une quantité à peu près égale d'un réactif solide, tel le thiocyanate d'ammonium NH_4CNS. Du fait de la formation du sel complexe de cobalt $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$, le mélange prend une coloration bleue. La réaction a lieu selon l'équation

$$CoSO_4 + 4NH_4CNS = (NH_4)_2[Co(CNS)_4] + (NH_4)_2SO_4$$

Ces réactions peuvent être opérées avec des quantités minimes de substance.

Il faut noter que la plupart des réactions qui se font par trituration de substances solides s'effectuent avec la participation de l'eau atmosphérique adsorbée et ne sont donc classées dans les réactions par voie sèche que par convention.

Les réactions par voie sèche jouent un rôle auxiliaire et sont habituellement employées en tant qu'essais préliminaires.

Le plus souvent, l'analyse qualitative recourt à des réactions réalisées par voie humide, c'est-à-dire se produisant entre substances en solution. Pour les opérer, il faut dissoudre la substance étudiée. Le solvant employé est généralement l'eau et, si la substance est insoluble dans l'eau, les acides. Dans ce dernier cas, il se produit une transformation de la substance en question en un sel hydrosolu-

ble. Par exemple:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

$$Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O$$

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2 \uparrow *$$

L'analyse qualitative n'emploie que des réactions qui s'accompagnent d'un *effet extérieur*, c'est-à-dire de transformations faciles à distinguer et par lesquelles on peut juger que la réaction correspondante se déroule effectivement. Ces effets extérieurs sont d'habitude :

a) le changement de couleur de la solution;

b) le dépôt (ou la dissolution) d'un précipité;

c) le dégagement de gaz.

On utilise surtout les réactions qui s'accompagnent de la formation de précipités ou de changement de couleur de la solution.

Dans l'analyse qualitative minérale, on a, dans la majorité des cas, affaire à des solutions aqueuses de sels, d'acides ou de bases. On sait que ces corps sont des électrolytes, c'est-à-dire qu'en solution aqueuse ils se dissocient en ions. Aussi les *réactions par voie humide s'effectuent habituellement entre ions libres et elles nous permettent d'identifier directement non pas les éléments mais les ions formés par ceux-ci* **.

Par exemple, pour détecter le chlore dans HCl ou dans les solutions de chlorures, on les attaque par une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$. On obtient alors un précipité blanc caillebotté de AgCl caractéristique, qui indique la présence de chlore:

$$HCl + AgNO_3 = AgCl \downarrow + HNO_3$$

$$CaCl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl \downarrow + Ca(NO_3)_2$$

etc.

Tous les sels participant dans ces réactions, sauf AgCl précipité, sont dans la solution sous forme d'ions correspondants. On peut donc écrire la dernière réaction ainsi :

$$Ca^{++} + 2Cl^- + 2Ag^+ + 2NO_3^- = 2AgCl \downarrow + Ca^{++} + 2NO_3^-$$

Les ions Ca^{++} et NO_3^- ne subissant aucune modification, leur présence est sans importance pour la réaction; aussi peut-on ne pas les mentionner dans l'équation. Nous obtenons ainsi :

$$2Cl^- + 2Ag^+ = 2AgCl \downarrow$$

ou (en divisant par le facteur commun 2) :

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl \downarrow$$

---

* Une flèche dirigeé vers le haut indique que la substance correspondante se dégage sous forme de gaz et une flèche dirigée vers le bas indique que la substance précipite.

** Naturellement, la présence de tel ou tel ion permet de conclure à celle des éléments correspondants dans la substance étudiée.

Comme on le sait, cette équation s'appelle *équation ionique* de la réaction. On obtient la même équation ionique avec n'importe quelle réaction entre une solution de chlorure et $AgNO_3$.

L'équation ionique montre que le *fond de la réaction considérée consiste dans l'interaction des ions* Ag^+ *et* Cl^- *se trouvant dans la solution et qui forment un précipité de* AgCl. Si le chlore était présent, non pas sous forme d'ions Cl^-, mais sous forme de n'importe quel autre ion (l'ion chlorate ClO_3^- par exemple) ou de molécules non dissociées (le chloroforme $CHCl_3$ par exemple), cette réaction n'aurait pas lieu. Effectivement, bien que les substances telles que $KClO_3$ ou $CHCl_3$ contiennent le chlore, l'action sur elles du nitrate d'argent ne fait pas précipiter de AgCl. Il est donc clair que par cette réaction nous n'identifions pas le chlore élémentaire mais l'ion Cl^-. De la même façon, le réactif de l'ion Cl^- n'est pas $AgNO_3$ mais les ions Ag^+ présents dans la solution. Aussi peut-on remplacer $AgNO_3$ par des solutions de Ag_2SO_4, CH_3COOAg, etc. :

$$2NaCl + Ag_2SO_4 = 2AgCl\downarrow + Na_2SO_4$$

$$CaCl_2 + 2CH_3COOAg = 2AgCl\downarrow + (CH_3COO)_2Ca$$

Si un élément forme des ions de valences différentes, chacun d'entre eux possède ses propres réactions caractéristiques. Par exemple, par action des bases (c'est-à-dire des ions OH^-) sur l'ion Fe^{+++} on obtient un précipité brun-rouge de $Fe(OH)_3$, alors que l'attaque des bases sur l'ion Fe^{++} donne un précipité vert sale de $Fe(OH)_2$. De la même façon, les réactions de Cu^{++} diffèrent de celles de Cu^+, les réactions de MnO_4^- de celles de MnO_4^{--}, etc. Par conséquent, l'analyse qualitative établit habituellement la valence de l'élément considéré dans la substance à étudier.

Le fait que les réactions par voie humide identifient non pas les éléments mais les ions qui en dérivent permet d'établir la formule de composés simples dès les essais qualitatifs. Par exemple, si dans la substance étudiée on a mis en évidence Na^+ et Cl^- par les réactions appropriées et qu'on ne trouve aucun autre ion, on peut conclure que cette substance doit être le chlorure de sodium NaCl. De même, si on ne détecte aucun autre ion dans une substance à analyser que les ions Fe^{+++} et SO_4^{--} ou Fe^{++} et SO_4^{--}, on peut conclure que sa formule est $Fe_2(SO_4)_3$ ou $FeSO_4$, et ainsi de suite. Au contraire, pour déduire les formules même les plus simples des composés organiques qui ne se dissocient pas en ions, il faut les analyser non seulement qualitativement, mais aussi quantitativement *. Ainsi, l'analyse des composés qui subissent la dissociation électrolytique est-elle beaucoup plus facile que celle des composés qui ne se dissocient pas.

* Pour établir la formule moléculaire, il est en outre nécessaire de déterminer le poids moléculaire de la substance.

La dissociation électrolytique est d'un grand intérêt pour la chimie analytique. Le nombre des cations les plus importants est relativement faible, 25 environ. Les anions les plus connus sont à peu près autant. Mais le nombre des sels (neutres) formés par eux dépasse 600. Puisqu'en solution tous ces sels sont dissociés en ions que l'analyse permet d'identifier, il suffit de connaître les réactions de 50 ions pour savoir rechercher n'importe lequel de ces sels. Par contre, dans le cas de composés organiques non ionisables, on ne peut utiliser les réactions ioniques et, pour reconnaître chacun de ces composés, on étudiera tout l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques caractéristiques, ce qui est une tâche beaucoup plus difficile.

§ 3. Réactions microcristalloscopiques

A côté des macroréactions, nous examinerons quelques réactions microcristalloscopiques de certains ions.

Le microscope fut employé pour la première fois pour des recherches chimiques en 1744 par le grand savant russe M. Lomonossov, qui étudia avec son aide les réactions de dissolution du fer dans l'acide nitrique. Lomonossov apprécia une grande importance des observations microscopiques et il y eut souvent recours dans ses travaux ultérieurs.

En 1798, un autre chimiste russe, T. Lowitz, auteur de plusieurs découvertes importantes en chimie, attira l'attention sur le fait que la forme des microcristaux des différents sels, observée au microscope, est d'un caractère spécifique et peut être utilisée pour rechercher ces sels.

T. Lowitz exécuta environ 100 dessins de divers « dépôts salins » et se servit de sa découverte à des fins analytiques. Ainsi, Lomonossov et Lowitz sont les fondateurs de l'analyse microcristalloscopique. Par la suite, P. Akhmatov étudia cette question et publia, en 1873, son ouvrage *Emploi du microscope pour les recherches chimiques*. Il construisit et utilisa en analyse un appareil permettant de mesurer les angles des cristaux (goniomètre) et il mit au point une série de méthodes microchimiques pour rechercher divers ions, en particulier les cations du Ier et du IIe groupe analytique. Toutefois, l'analyse microcristalloscopique ne se répandit que plus tard, à la fin du siècle dernier. La méthode en question fut largement utilisée par D. Béliankine qui publia, en 1905, un précis d'analyse microcristalloscopique des minéraux et des roches.

La méthode microcristalloscopique s'est particulièrement développée en U.R.S.S. dans les dernières années. De nombreux chimistes soviétiques travaillent avec succès dans ce secteur de la chimie analytique.

Examinée au microscope, la forme des cristaux obtenus dans les réactions permet de conclure rapidement et avec certitude à la présence de tel ou tel ion dans la solution analysée.

Toutefois, il ne faut pas oublier que les divers cristaux ne prennent leur forme caractéristique que lorsque les conditions de cristallisation sont favorables. La formation lente des cristaux a, de ce point de vue, une importance toute particulière. On observe habituellement la vitesse de formation convenable dans les cas où la cristallisation a lieu dans des solutions faiblement sursaturées. Au début, il se forme une quantité relativement faible de minuscules germes cristallins qui augmentent peu à peu par suite du dépôt à leur surface des ions correspondants et qui finissent par atteindre des dimensions suffisamment grandes. Par contre, si la cristallisation a lieu à partir d'une solution fortement sursaturée, il se forme en même temps un très grand nombre de germes cristallins qui ne peuvent grandir beaucoup. De plus, si la cristallisation est rapide, les ions n'ont pas le temps de s'orienter correctement par rapport aux ions voisins, ce qui entraîne l'apparition des cristaux très fins, de forme peu caractéristique qui s'assemblent souvent en agrégats cristallins appelés *dendrites* (ou formations arborescentes).

Le degré de sursaturation dépend de la concentration de l'ion recherché et s'élève avec l'augmentation de celle-ci. Pour obtenir de bons cristaux, il convient donc de réaliser la précipitation à partir de solutions relativement diluées. En outre, toutes conditions égales d'ailleurs, la sursaturation est d'autant plus faible que le composé qui se forme est plus soluble. Aussi est-il souvent utile d'augmenter quelque peu la solubilité de la substance formée en ajoutant un réactif approprié. Bien qu'on réduise ainsi la sensibilité de la réaction, on améliore les conditions de cristallisation. Pour assurer une formation lente des cristaux, le mieux est de prendre une des substances sous forme solide. Dans ce cas, au fur et à mesure de sa dissolution, la substance diffuse lentement vers des parties plus éloignées de la goutte ; les cristaux bien formés ont le temps d'augmenter en volume, en particulier aux bords de la goutte.

Si les deux substances réagissantes se trouvent à l'état dissous, il ne faut pas mélanger ces solutions, mais mettre une goutte de chacune des solutions à côté de l'autre et les réunir par un fragment de fibre ou par un fil de verre : les produits dissous diffusent lentement d'une goutte à l'autre. L'évaporation lente de la goutte est également une condition favorisant une cristallisation lente, surtout dans les cas où la solubilité de la substance est élevée.

Quand on effectue les réactions microcristalloscopiques, il ne faut pas oublier que la *présence de substances étrangères peut souvent changer entièrement la forme des cristaux.* C'est le principal défaut de l'analyse microcristalloscopique.

Le mode opératoire des réactions microcristalloscopiques est très simple. On effectue la réaction sur un *porte-objet* (lame de verre rectangulaire de 75 × 25 mm), en observant les conditions indiquées plus haut. On examine les cristaux formés à un grossissement relativement faible (50 à 200 fois). Habituellement, on n'emploie pas de *lamelle couvre-objet* *.

Le microscope (fig. 2) comprend un *tube* (*1*), muni de deux systèmes de lentilles dont le supérieur s'appelle *oculaire* (*2*) et l'inférieur *objectif* (*3*). Le tube se déplace verticalement au moyen de la *crémaillère* (*4*). Au bas du tube se trouve la *platine* (*5*) du microscope. Une ouverture dans la platine laisse passer les rayons lumineux réfléchis par le *miroir* (*6*) qui se trouve en dessous de la platine.

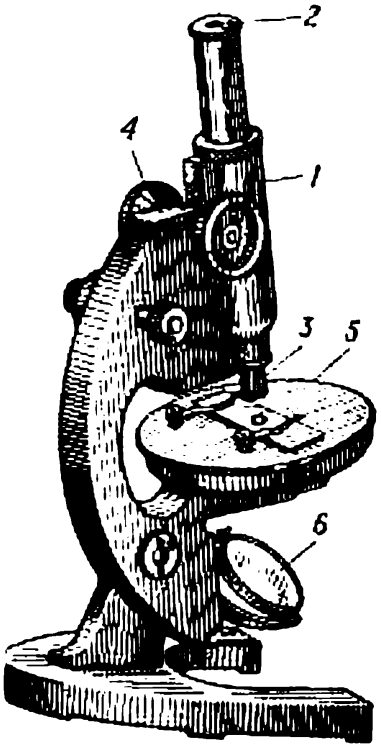


Fig. 2. Microscope: *1*—tube; *2*—oculaire; *3*—objectif; *4*—crémaillère; *5*—platine; *6*—miroir

Pour travailler au microscope, on dispose le miroir de façon que le champ visuel soit bien éclairé. On peut utiliser à cet effet la lumière du jour ou un éclairage artificiel.

On place le porte-objet avec la préparation sur la platine (*veiller à ce que la face inférieure de la lame de verre soit sèche!*) et, lorsqu'on opère aux faibles grossissements (70 à 120 fois), on approche l'objectif à une distance d'environ 0,5 cm du porte-objet, on observe l'opération en regardant le microscope de côté.

Ensuite, en regardant de l'œil gauche dans l'oculaire (l'œil droit restant ouvert), on remonte *très lentement* le tube en agissant sur la crémaillère jusqu'au moment où l'œil voit tout à fait nettement la préparation examinée. Si on n'y parvient pas, on redescend le tube (en regardant le microscope *de côté*), jusqu'à ce que la distance entre l'objectif et le porte-objet soit un peu inférieure à 0,5 cm, puis on recommence à remonter le tube en regardant par l'oculaire.

Il ne faut en aucun cas descendre le tube en regardant dans l'oculaire, car cela conduit inévitablement à souiller l'objectif avec la solution, ce qui l'abîme gravement. Si une goutte de solution touche l'objectif, il faut l'essuyer aussitôt avec un chiffon sec et doux.

---

* On appelle *lamelles couvre-objet* de petites lames carrées en verre très mince, utilisées dans les travaux biologiques, avec lesquelles on recouvre les préparations microscopiques.

Lorsqu'on opère aux forts grossissements (ce qui est extrêmement rare en microcristalloscopie), la préparation doit être recouverte d'une lamelle de verre et l'objectif approché à environ 0,5 mm de la préparation avant d'être lentement remonté.

Dans la majeure partie des cas, les réactions microcristalloscopiques sont très sensibles. Le minimum de substance décelée (v. p. 24) est évalué dans ces réactions en dixièmes, en centièmes, parfois même en dix millièmes de microgramme. Aussi en microcristalloscopie la propreté et la minutie du travail sont-elles particulièrement importantes. Il faut de même être très exigeant envers la pureté des réactifs employés.

§ 4. Concentration des solutions de réactifs

Les réactions par voie humide se font le plus souvent dans des tubes à essai. Pour éviter des dépenses inutiles, il ne faut pas prendre de grands volumes de solutions à étudier, ni de réactifs. Le volume total de liquide ne doit pas dépasser la moitié du tube à essai. Une réaction effectuée avec 1 ou 2 ml de solution n'est pas moins nette ni moins convaincante que si on utilise 5 ou 10 ml et elle revient beaucoup moins cher.

Les débutants se demandent combien il faut prendre de réactif pour effectuer telle ou telle réaction. Souvent, ils en prennent infiniment trop, ce qui entraîne des dépenses improductives. Comme on le montrera par la suite, un grand excès de réactif est nuisible, car il peut entraîner une réaction différente de celle qu'on veut obtenir.

Pour éviter ces dépenses et ces complications, on utilise en analyse qualitative des solutions de même *normalité*, c'est-à-dire des solutions dont des volumes égaux contiennent des quantités équivalentes de substances dissoutes. Quand on effectue la réaction, on mélange des volumes à peu près égaux de ces solutions, car les volumes identiques contiennent des substances dissoutes en quantités exigées par les équations des réactions. Par exemple, on emploie très souvent des solutions *deux fois normales* (c'est-à-dire contenant 2 équivalents-grammes de substance par litre de solution) dont la concentration est désignée par 2 N. On appelle *équivalent-gramme la quantité de substance équivalant chimiquement dans la réaction considérée à 1 g* (plus précisément à 1,008 g) *d'hydrogène*. Ainsi, l'équivalent-gramme de HCl est égal à une molécule-gramme (une mole) de ce corps, soit 36,5 g, car c'est cette quantité de HCl qui contient 1 g d'hydrogène. L'équivalent-gramme de H_2SO_4 est égal à $^1/_2$ mole (98 : 2 = 49 g), celui de H_3PO_4 à $^1/_3$ mole (32,67 g).

L'équivalent-gramme des bases et des sels est la masse de ces corps qui contient autant de grammes de métal qu'il en faut pour substituer à 1 g d'hydrogène de l'acide. Par conséquent, les équiva-

lents-grammes des substances énumérées ci-dessous sont suivants:

KOH, $NaOH$, $NaCl$, KNO_3	1	mol-g
$Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, Na_2SO_4, $CuSO_4$	$^1/_2$	»
$Al(OH)_3$, $FeCl_3$, $AlPO_4$, $NaPO_4$	$^1/_3$	»
$Al_2(SO_4)_3$, $Ca_3(PO_4)_2$	$^1/_6$	»

Les exemples cités montrent que *pour trouver l'équivalent-gramme, il faut diviser la valeur du poids moléculaire a) des acides par leur basicité*; *b) des bases par la valence de l'ion métallique ou par le nombre de groupements* OH; *c) des sels par le nombre d'ions métalliques multiplié par leur valence.*

Il faut toutefois remarquer que les règles indiquées ne peuvent être employées sans tenir compte de la réaction à laquelle prend part la substance considérée, car l'*équivalent-gramme d'une même substance peut être différent dans des réactions différentes.* Par exemple, on a indiqué plus haut que l'équivalent-gramme de H_3PO_4 est égal à $^1/_3$ mole, mais ce n'est que dans le cas où tous les trois ions hydrogène de l'acide phosphorique sont remplacés par l'ion métallique dans la réaction considérée.

Mais dans la réaction

$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

l'acide phosphorique agit comme un diacide, et dans la réaction

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

comme un monoacide. Par conséquent, dans la première réaction, l'équivalent-gramme de H_3PO_4 est égal à $^1/_2$ molécule-gramme et dans la deuxième à une molécule-gramme.

Il faut aussi tenir compte de ce que l'équivalent-gramme des oxydants et des réducteurs est calculé autrement qu'il vient d'être indiqué.

Si les titres des deux solutions réagissantes sont différents, le volume de la solution ayant le titre le plus élevé doit être réduit au nombre de fois correspondant. Ainsi, le *volume de solution dépensé pour une réaction est inversement proportionnel à son titre.* Si on désigne le volume et le titre d'une des solutions respectivement par v_1 et N_1 et ceux de la deuxième respectivement par v_2 et N_2, on peut écrire:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{N_2}{N_1} \text{ ou } v_1 \cdot N_1 = v_2 \cdot N_2$$

Autrement dit, *pour les solutions de deux substances réagissantes, le produit du volume de l'une par son titre est égal au produit du volume de l'autre par son titre.*

En appliquant ces règles, il n'est pas difficile de calculer le volume de réactif qu'il faut employer pour effectuer telle ou telle

réaction. Par exemple, si on veut calculer le volume d'une solution 0,1 N de $AgNO_3$ nécessaire pour réagir avec 2 ml d'une solution 0,5 N de $CaCl_2$, on peut écrire :

$$x \cdot 0{,}1 = 2 \cdot 0{,}5$$

d'où :

$$x = \frac{2 \cdot 0{,}5}{0{,}1} = 10 \text{ ml}$$

Il ressort de tout ce qui vient d'être dit que l'emploi de solutions de titre défini est d'une grande commodité pour la réalisation des réactions analytiques. Donnons maintenant deux exemples concrets de méthodes de préparation de telles solutions.

Exemple 1. Préparer 250 ml de solution de chlorure de baryum 2 N.

Solution. Ce sel cristallise avec deux molécules d'eau, c'est-à-dire qu'il correspond à la formule $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Sa masse moléculaire est donc de 244,3. L'équivalent-gramme de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ est égal à la moitié de la mole, c'est-à-dire à 244,3 : 2 = 122,2 g. Par conséquent, 1 litre de solution de chlorure de baryum 2 N en contient 244,3 g et, pour préparer 250 ml (ou 0,25 l) de solution 2 N, il faudra $244{,}3 \cdot 0{,}25 = 61{,}1$ g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Après avoir pesé la quantité indiquée de ce sel, on la dissout dans une petite quantité d'eau chaude. Après refroidissement, la solution obtenue est complétée à 250 ml dans une éprouvette graduée (ou dans un matras jaugé, c'est-à-dire un ballon au col long et étroit portant un repère).

Exemple 2. Préparer 1 litre de solution d'acide chlorhydrique environ 2 N à partir d'acide concentré de densité relative 1,19.

Solution. L'équivalent-gramme de HCl est égal à une molécule-gramme, c'est-à-dire à 36,5 g. Il faut donc prendre $36{,}5 \cdot 2 = 73$ g de HCl. Calculons quel volume d'acide chlorhydrique concentré contient cette quantité de chlorure d'hydrogène en grammes. Les tables chimiques renseignent sur les densités relatives des solutions des principaux acides et bases et indiquent à quel pourcentage de ces corps dans la solution correspondent les différentes densités relatives. Nous trouvons dans ces tables que la solution d'acide chlorhydrique de densité relative 1,19 contient 37,23 % de HCl gazeux. Nous pouvons donc établir la proportion :

100 g d'acide concentré contiennent 37,23 g de HCl gazeux
x g » » » 73 g » » »

Donc

$$x = \frac{73 \cdot 100}{37{,}23} = 196{,}1 \text{ g d'acide concentré}$$

Au lieu de peser cette quantité d'acide, il est plus commode de passer de la masse au volume. Puisque, par hypothèse, chaque millilitre d'acide chlorhydrique concentré pèse 1,19 g, le volume cherché est :

$$v = \frac{196{,}1}{1{,}19} = 165 \text{ ml}$$

Après avoir mesuré dans une éprouvette graduée (de 200 ml) le volume calculé d'acide chlorhydrique on l'étend dans une éprouvette d'un litre (ou dans un matras jaugé) avec de l'eau jusqu'à obtention de 1 litre et on mélange soigneusement la solution.

Pour l'étude des questions théoriques de l'analyse, il est plus commode d'utiliser non pas des concentrations normales, mais des concentrations molaires. La *concentration molaire*, désignée par M, indique combien de molécules-grammes de substance considérée sont contenues dans un litre de solution.

Par exemple, une solution d'acide sulfurique 0,1 M contient 0,1 molécule-gramme, soit 9,8 g de H_2SO_4 par litre.

On peut exprimer aussi sous forme molaire la concentration d'un ion quelconque, en indiquant le nombre d'ions-grammes contenus dans 1 litre de solution. Si la concentration des ions acétate CH_3COO^- est égale à 0,2 M, cela signifie que dans 1 litre de solution, il y en a

$$0{,}2 \cdot 59 = 11{,}8 \text{ g}$$

§ 5. Conditions de réalisation des réactions. Sensibilité et spécificité des réactions

Lorsqu'on effectue une réaction analytique, *il est nécessaire de créer des conditions déterminées qui sont fonction des propriétés des produits qui se forment, car, autrement, le résultat de la réaction serait douteux.*

C'est ainsi que les précipités solubles dans les acides ne peuvent évidemment pas se former dans une solution contenant un excès d'acide libre. De la même façon, les précipités solubles dans les bases ne se forment pas on milieu alcalin. Si un précipité est soluble aussi bien dans les acides que dans les bases, on ne peut l'obtenir qu'en milieu neutre.

Comme le montrent ces exemples, *une des conditions essentielles de la réussite des réactions est d'opérer dans un milieu convenable*, milieu qui sera obtenu selon les besoins par l'adjonction d'un acide ou d'une base à la solution.

Une autre condition importante est la *température* de la solution. Les précipités dont la solubilité augmente fortement avec la température ne doivent pas être obtenus à partir d'une solution chauffée. Les réactions dans ce cas doivent être effectuées à froid, c'est-à-dire à la température ambiante ou même en refroidissant la solution. Toutefois, certaines réactions ne peuvent être faites convenablement qu'en chauffant.

Une condition très importante pour le déroulement des réactions est la *concentration suffisante* de l'ion recherché dans la solution. Aux très faibles concentrations, les réactions cessent de se produire. La cause de ce fait est facile à comprendre : une substance ne peut précipiter que si elle se forme dans la solution à une concentration dépassant sa solubilité dans des conditions données. Si la substance est très difficilement soluble, elle précipite même pour de très fai-

bles concentrations de l'ion recherché ; on dit qu'une réaction de ce genre est *sensible*. Par contre, si le composé formé est notablement soluble, la réaction est peu sensible et ne peut réussir qu'à condition que la concentration de l'ion recherché soit relativement forte.

Bien entendu, on peut de façon analogue considérer la sensibilité de réactions d'autres types, dans lesquelles il ne se forme pas de précipités. Par exemple, la réaction de coloration de la flamme par les sels volatils de sodium est extrêmement sensible, puisqu'elle réussit avec une quantité infime de ces sels.

La sensibilité des réactions se caractérise quantitativement par deux critères liés l'un à l'autre : la limite de sensibilité et la dilution limite.

La *limite de sensibilité* est la quantité minimale de substance ou d'ion qui peut être décelée par la réaction considérée dans des conditions déterminées. Cette quantité étant très faible, on l'exprime ordinairement en *microgrammes*, c'est-à-dire en millionièmes de gramme, désignés * par μg ; $1\,\mu g = 0{,}000001\ g = 10^{-6}\ g$.

La limite de sensibilité ne donne pas une caractéristique complète de la réaction, puisque la quantité absolue n'est pas seule à intervenir et que la concentration de la substance ou de l'ion considéré dans la solution joue également un rôle.

Aussi utilise-t-on également la *dilution limite*, concentration minimale de la substance ou de l'ion pour laquelle la recherche est possible à l'aide de la réaction considérée. La dilution limite s'exprime par le rapport $1 : G$, où G est la masse du solvant correspondant à 1 unité de masse de la substance ou de l'ion recherché.

Pour déterminer expérimentalement la sensibilité d'une réaction, on l'effectue à plusieurs reprises avec des solutions contenant la substance à rechercher à des concentrations connues avec précision et qu'on diminue progressivement. En répétant ces expériences jusqu'à ce que la réaction cesse de réussir, on peut établir la minimale concentration pour laquelle cette réaction reste encore suffisamment sûre **. Connaissant cette concentration, il est facile de calculer les valeurs de la dilution limite et de la limite de sensibilité.

---

* On exprime parfois le microgramme par γ (gamma).

** Si la concentration de l'ion recherché dépasse notablement la dilution limite, le résultat de la réaction (la précipitation par exemple) se manifeste très vite. A mesure que la concentration de l'ion s'abaisse, la vitesse de la réaction diminue aussi. Aux concentrations proches de la dilution limite, la réaction peut donner aussi bien un résultat positif qu'un résultat négatif. Nous tombons dans le domaine des « réactions douteuses ». Si on continue de réduire la concentration de l'ion recherché, le nombre de réactions qui donnent des résultats négatifs s'accroît, et elles finissent par cesser totalement de réussir. Il est convenu de considérer comme dilution limite la concentration de l'ion à rechercher pour laquelle la moitié des réactions effectuées donnent un résultat positif.

Exemple. Pour déterminer la sensibilité de la réaction de l'ion chromate avec l'ion Ag^+, qui a lieu selon l'équation

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 \downarrow + 2KNO_3$$

on a préparé une solution de $AgNO_3$ contenant 1 g de Ag^+ (soit 1,57 g de $AgNO_3$) par litre. On a trouvé que si on dilue 25 fois cette solution, la réaction réussit, mais que si on augmente encore la dilution, la réaction devient douteuse. Déterminer la limite de sensibilité et la dilution limite pour cette réaction dans le cas où elle se produit avec une goutte de solution ayant un volume de 0,02 ml.

Solution. Calculons la dilution limite:

$$\frac{1}{G} = \frac{\text{masse de } Ag^+}{\text{masse d'eau}} = \frac{1}{25\,000}$$

Déterminons la limite de sensibilité par la proportion

25 000 ml de solution contiennent 1 g de Ag^+
0,02 ml » » m g »

d'où

$$m = \frac{0,02}{25\,000} = 0,0000008 \text{ g} = 0,8 \text{ µg}$$

Ainsi, entre la limite de sensibilité m, exprimée en microgrammes, et la dilution limite G existe la relation:

$$m = \frac{V \cdot 10^6}{G}$$

où V est le volume (en millilitres) de solution utilisé pour effectuer la réaction.

La sensibilité des réactions servant à identifier un seul et même ion peut varier dans des limites considérables, comme le montre le *Tableau 1*.

Tableau 1

Sensibilité de diverses réactions * de l'ion Cu^{++}

Réactif	Composé formé	Effet de la réaction	Limite de sensibilité µg	Dilution limite 1 : G
HCl	$H[CuCl_3]$	Solution colorée en vert	1	1 : 50 000
NH_3	$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$	Solution colorée en bleu	0,2	1 : 250 000
$K_4[Fe(CN)_6]$	$Cu_2[Fe(CN)_6]$	Précipité brun	0,02	1 : 2 500 000

* Les données du *Tableau* sont relatives au cas où la réaction serait effectuée avec une goutte de solution ayant un volume de 0,05 ml.

On voit donc que la réaction la plus sensible est celle que l'on obtient avec $K_4[Fe(CN)_6]$ permettant de déceler dans la solution une quantité de cuivre 50 fois plus faible qu'avec HCl et 10 fois plus faible qu'avec NH_3 *.

La sensibilité des réactions peut varier dans de larges limites en fonction de divers facteurs. Par exemple, elle augmente à mesure que s'épaissit la couche de solution employée pour effectuer la réaction. Cela permet en effet de déceler la formation d'un faible trouble ou d'une coloration qui passerait inaperçue dans une couche plus mince.

La concentration des réactifs joue également un très grand rôle : la sensibilité de la réaction s'élève avec elle jusqu'à une certaine limite **. Dans bien des cas, la sensibilité augmente avec la durée de la réaction, surtout si les non-électrolytes et les électrolytes faibles y prennent part. En outre, la création d'un milieu convenable et le maintien d'une température appropriée sont des conditions essentielles pour la réalisation des réactions analytiques ; ces facteurs agissent aussi très fortement sur la sensibilité des réactions.

La sensibilité des réactions pour lesquelles on observe la formation d'un précipité peut souvent être exaltée par addition d'alcool éthylique à la solution qui diminue la solubilité des composés minéraux. L'élévation de la sensibilité s'obtient aussi en agitant le mélange réactionnel (phase aqueuse) avec un liquide organique quelconque non miscible à l'eau (benzène, tétrachlorure de carbone, etc.). Le précipité se rassemble à la limite de séparation des deux phases liquides (flottation), ce qui le rend plus facile à distinguer.

L'emploi de réactions de haute sensibilité permet de déceler de très petites quantités de l'ion correspondant ; ainsi disparaît la nécessité d'employer de grandes quantités de substance ou de grands volumes de solution.

Il faut toutefois tenir compte que plus la réaction est sensible, plus il y a de danger de prendre des traces d'ion identifié qui souillent les réactifs employés pour la présence de cet ion dans la substance à étudier. Pour éviter une telle erreur, il faut s'assurer de la pureté des réactifs en effectuant un *essai à blanc*, c'est-à-dire un essai réalisé avec les réactifs donnés en l'absence de la substance étudiée.

Il est non moins évident que la propreté de la verrerie et, d'une facon générale, le soin méticuleux dans le travail sont d'une grande importance pour éviter des conclusions fausses en analyse.

Outre la sensibilité des réactions, leur *spécificité* est d'un très grand intérêt pour l'analyse.

---

* Habituellement, on ne se sert en analyse qualitative que des réactions dont la limite de sensibilité ne dépasse pas 50 μg et la dilution limite est de 1 : 1 000.

** Cette question sera examinée au § 26.

La réaction est spécifique d'un ion donné quand elle permet de l'identifier en présence d'un mélange d'autres ions. C'est le cas, par exemple, de la réaction d'identification de l'ion NH_4^+ par action d'une base à chaud, qui s'accompagne d'un dégagement d'ammoniac facile à reconnaître à son odeur et à d'autres propriétés :

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3\uparrow$$

Parmi les composés auxquels on a ordinairement affaire en analyse, l'ammoniac ne se forme dans ces conditions qu'à partir des sels ammoniacaux. Aussi la réaction avec les bases est-elle spécifique de l'ion NH_4^+.

Cependant, on ne connaît pas un très grand nombre de réactions spécifiques. En chimie analytique, on rencontre le plus souvent des réactions qui donnent un effet identique ou analogue avec plusieurs ions ou même avec de nombreux ions. Les réactions qui ne fournissent un effet analogue qu'avec un nombre limité d'ions sont appelées *sélectives*. Le degré de sélectivité d'une réaction est d'autant plus élevé que le nombre d'ions avec lesquels elle donne un effet positif est plus petit.

On constate souvent que la présence de certains ions étrangers qui ne réagissent pas avec le réactif employé, agit cependant sur le cours de la réaction en diminuant sa sensibilité, en modifiant le caractère des produits, etc. Avec l'élévation de la concentration d'un ion de ce genre, cette action se renforce et, pour un certain *rapport limite* des concentrations de l'ion recherché et de l'ion étranger, la réaction cesse de réussir. Ainsi, la réaction microcristalloscopique de Pb^{++} avec KI qui se traduit par la formation de cristaux caractéristiques de PbI_2 ne peut être employée que si la concentration des ions Cu^{++} dans la solution étudiée ne dépasse pas de plus de 25 fois la concentration de Pb^{++}. Par conséquent, le rapport limite est ici de

$$Pb^{++} : Cu^{++} = 1 : 25$$

Dans bien des cas, on peut éliminer les *ions gênant* telle ou telle réaction en les masquant, c'est-à-dire en les fixant en complexes suffisamment stables et par là même en réduisant très fortement leur concentration dans la solution. Par exemple, l'identification des ions Cd^{++} sous forme de précipité jaune vif de CdS obtenu sous l'action de H_2S est gênée par les ions Cu^{++} qui donnent dans ces conditions un précipité noir de CuS. Mais si on effectue la réaction en présence de KCN, l'ion Cu^{++} sera fixé en ion complexe $[Cu(CN)_4]^{---}$ qui ne réagit pas avec le sulfure d'hydrogène. Ainsi, l'ion Cu^{++} sera masqué et ne gênera pas l'identification de Cd^{++} ; le passage de H_2S entraînera la formation d'un précipité jaune de CdS, comme en l'absence de Cu^{++}, et on pourra conclure à la présence de Cd^{++} dans la solution.

§ 6. Analyse fractionnée et analyse systématique

En utilisant les réactions spécifiques, on peut identifier les ions par la *méthode fractionnée*, c'est-à-dire directement dans des fractions séparées de la solution étudiée sans se préoccuper des autres ions qu'elle contient. L'ordre dans lequel se fait l'identification des différents ions n'a alors aucune importance.

Quand il n'y a pas de réactions sélectives assez sûres et qu'on ne peut augmenter leur sélectivité par un procédé quelconque, la recherche des ions considérés par la méthode fractionnée est impossible. Dans ces cas, il convient d'élaborer un ordre déterminé des réactions d'identification des différents ions, c'est-à-dire d'établir une *marche systématique de l'analyse*. Cette marche consiste à ne passer à la recherche de chaque ion qu'après avoir préalablement identifié et éliminé de la solution tous les autres ions qui empêchent son identification (c'est-à-dire qui réagissent avec le réactif employé).

Examinons à titre d'exemple la marche systématique de l'analyse d'une solution pouvant contenir les ions Ca^{++} et Ba^{++}. La réaction la plus sensible de l'ion Ca^{++} est la formation d'un précipité d'oxalate de calcium CaC_2O_4 par action d'oxalates solubles (sels d'acide oxalique $H_2C_2O_4$).

Ainsi

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl$$

ou sous forme ionique :

$$Ca^{++} + C_2O_4^{--} = CaC_2O_4 \downarrow$$

La réaction n'est pas spécifique de Ca^{++} étant donné que Ba^{++} forme également un précipité analogue avec le réactif indiqué. Par conséquent, on ne peut dans ce cas commencer l'analyse par la recherche de l'ion Ca^{++}. Il faut vérifier si la solution contient l'ion Ba^{++}. Ce dernier peut être identifié par le chromate de potassium K_2CrO_4. Il se forme alors un précipité jaune caractéristique de chromate de baryum :

$$Ba^{++} + CrO_4^{--} = BaCrO_4 \downarrow$$

Le chromate de calcium $CaCrO_4$ étant soluble dans l'eau, la présence d'ions Ca^{++} ne gêne pas l'identification de l'ion Ba^{++} ; aussi peut-on rechercher Ba^{++} dans une portion séparée de la solution étudiée. S'il ne se forme pas de précipité de $BaCrO_4$, la solution ne contient pas d'ion Ba^{++} et on peut, par conséquent, identifier l'ion Ca^{++} dans une autre portion de la solution en ajoutant $(NH_4)_2C_2O_4$. Au contraire, en présence de Ba^{++}, il faut l'éliminer entièrement de la solution avant de passer à la recherche de Ca^{++}. On peut réaliser cette élimination par action du chromate de potassium en l'ajoutant autant qu'il sera nécessaire pour précipiter complè-

tement $BaCrO_4$. On s'assure que la *précipitation est totale* en effectuant un essai approprié : on filtre le précipité formé et on ajoute de nouveau un peu de réactif à la liqueur filtrée (filtrat). S'il n'y a pas de précipité, il ne reste plus de Ba^{++} dans la solution et on peut y rechercher l'ion Ca^{++} par $(NH_4)_2C_2O_4$. La formation d'un précipité blanc indique sans aucune équivoque la présence de l'ion Ca^{++} dans la solution.

On voit donc que, dans l'analyse systématique, il faut employer, outre les *réactions d'identification* des différents ions, les *réactions de séparation* de ces ions.

Dans les réactions de séparation on met à profit généralement les différences de solubilité des composés analogues des ions à séparer. C'est ainsi que la séparation de Ba^{++} de Ca^{++} est fondée sur la différence de solubilité de $BaCrO_4$ et de $CaCrO_4$. On utilise parfois les différences de volatilité des composés correspondants. Par exemple, on sépare NH_4^+ de K^+, Na^+ et de Mg^{++} par évaporation de la solution, suivie de calcination du résidu sec. Les sels d'ammonium se volatilisent et les sels de calcium, de sodium et de magnésium peu volatils restent dans le creuset où la calcination a été effectuée.

La séparation n'atteint son but que si elle est suffisamment complète. Ceci suppose l'emploi de quantités suffisantes de réactif correspondant, la création de conditions convenables pour la précipitation, une durée et une température suffisantes pour la calcination, etc. La totalité de la séparation doit obligatoirement être vérifiée par un essai témoin sans quoi les résultats de l'analyse peuvent s'avérer faux. Le mode opératoire des vérifications de la séparation complète des ions sera décrit plus loin.

§ 7. Classification des cations en analyse qualitative. Réactifs généraux

Dans l'analyse systématique, les ions ne sont pas séparés d'un mélange un par un mais en groupes, en utilisant leur comportement analogue vis-à-vis de certains réactifs, appelés *réactifs généraux*. C'est ainsi que Ag^+, Hg_2^{++} et Pb^{++} forment avec Cl^- les chlorures difficilement solubles $AgCl$, Hg_2Cl_2 et $PbCl_2$. Par contre, les chlorures de tous les autres cations sont facilement solubles dans l'eau *. Aussi, si on attaque la solution étudiée par de l'acide chlorhydrique dilué, les trois cations indiqués seront précipités et se trouveront séparés de tous les autres.

---

* A l'exception de quelques sels basiques de HCl (par exemple BiOCl, SbOCl). Comme ces sels sont solubles dans les acides, leur formation peut être empêchée en créant un milieu fortement acide.

Si on fait ensuite passer, après l'élimination de ces cations, dans la solution acide restant de l'hydrogène sulfuré gazeux, tous les cations dont les sulfures sont insolubles dans les acides dilués précipitent. C'est le cas des ions mercure (II), cuivre, cadmium, bismuth, étain, antimoine, arsenic.

Après avoir séparé le précipité de sulfures de la solution, on sépare de celle-ci le groupe de cations suivant, en faisant agir le réactif général correspondant, à savoir le sulfure d'ammonium $(NH_4)_2S$.

Nous venons de voir des exemples où les groupes de cations étaient séparés par précipitation sous forme de composés peu solubles; dans certains cas, par contre, l'action des réactifs généraux peut consister à dissoudre telles ou telles parties constituantes du précipité, les autres parties restant insolubles dans le réactif employé. C'est ainsi qu'au cours de l'analyse systématique se sépare du précipité de sulfures, obtenu par barbotage d'hydrogène sulfuré dans la solution acidifiée, un groupe d'ions (étain, arsenic, antimoine et mercure divalent) dont les sulfures sont solubles * dans Na_2S. Le sulfure de sodium est donc le réactif général de ce groupe.

L'emploi des réactifs généraux est très commode, car il décompose le problème complexe de l'analyse en une série de problèmes plus simples. Si un groupe quelconque est totalement absent, son réactif général ne donnera aucun précipité avec la solution étudiée. Dans ce cas, cela n'a aucun sens d'effectuer les réactions des différents ions de ce groupe, ce qui économise des quantités importantes de travail, de temps et de réactifs. Ainsi, même s'il existe des réactions spécifiques de tous les ions, l'analyse systématique ne perd pas son intérêt; elle est plus commode et plus économique que la méthode fractionnée s'il s'agit de faire l'analyse d'une substance de composition inconnue. Par contre, si la composition de la substance nous est approximativement connue (ce qui arrive souvent dans la pratique) et qu'on cherche seulement à établir la présence ou l'absence d'une ou deux impuretés, il est plus commode de rechercher celles-ci par des réactions fractionnées.

Ainsi, *en chimie analytique, la classification des ions repose sur les différences de solubilité des sels et des hydroxydes qu'ils forment, différences qui permettent de séparer les groupes d'ions les uns des autres.* Nous examinerons le problème de la classification des anions au chapitre VIII. Ici nous nous arrêterons plus en détail sur la classification des cations. Ces derniers se divisent en cinq groupes en fonction des différences de solubilité de leurs sulfures, chlorures, carbonates et hydroxydes, comme le montre le *Tableau 2*.

Sur la base des données du *Tableau 2*, la séparation des cations en groupes se réalise comme suit.

---

* Par suite de la formation de thiosels (par exemple Na_2SnS_3, Na_3AsS_3).

a. La solution étudiée est acidifiée par HCl dilué. Les ions du premier sous-groupe du IVème groupe précipitent sous forme de chlorures * AgCl, Hg_2Cl_2 et $PbCl_2$.

b. Après avoir éliminé le précipité de chlorures, on fait passer à travers la solution acide H_2S gazeux. Les ions du deuxième sous-groupe du IVème et les ions du Vème groupe précipitent alors sous forme de sulfures CuS, CdS, Bi_2S_3, (PbS), HgS, As_2S_3, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS_2. Pour séparer les ions du Vème groupe, on traite le précipité par Na_2S. Les ions du Vème groupe passent alors dans la solution sous forme de thiosels de mercure (II), d'arsenic, d'antimoine, d'étain (IV), alors que les sulfures des cations du IVème groupe restent dans le précipité.

Tableau 2

Classification des cations

Sulfures solubles dans l'eau		Sulfures (ou hydroxydes se formant à leur place) insolubles dans l'eau		
Carbonates solubles dans l'eau *	Carbonates insolubles dans l'eau	Sulfures (ou hydroxydes se formant à leur place) solubles dans les acides dilués	Sulfures insolubles dans les acides dilués	
Ier groupe	IIème groupe	IIIème groupe	IVème groupe	Vème groupe
K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{++} et autres	Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} et autres	Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} et autres	a) Ier sous-groupe: chlorures insolubles dans l'eau: Ag^+, Pb^{++}, Hg_2^{++} b) IIème sous-groupe: chlorures solubles dans l'eau: Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}	Sulfures solubles dans Na_2S: Hg^{++}, As^V, As^{III}, Sb^V, Sb^{III}, Sn^{IV}, et autres **
Pas de réactif général	Réactif général $(NH_4)_2CO_3$	Réactif général $(NH_4)_2S$	Réactif général H_2S en présence de HCl. Réactif précipitant le Ier sous-groupe: HCl	Réactif général Na_2S

* Le carbonate de magnésium ne se dissout qu'en présence de sels ammoniacaux.
** Les chiffres III, V, etc., indiquent la valence de l'élément, indépendamment de la forme ionique de l'élément en solution.

* L'ion Pb^{++} ne précipite pas entièrement par HCl. La partie restée en solution est déposée par action de H_2S.

c. La solution, après élimination du précipité de sulfures des ions des IVème et Vème groupes, est neutralisée par NH_4OH et traitée par $(NH_4)_2S$. Les sulfures (FeS, MnS, ZnS, CoS, NiS) et les hydroxydes ($Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$) des cations du IIIeme groupe précipitent alors.

d. Après avoir détruit l'excès de $(NH_4)_2S$ par ébullition avec l'acide acétique, on attaque la solution par $(NH_4)_2CO_3$. Les cations du IIème groupe précipitent alors sous forme de carbonates ($BaCO_3$, $CaCO_3$ et $SrCO_3$) et les cations du Ier groupe (K^+, Na^+, Mg^{++}) restent dans la solution où on les recherche *.

La classification des cations adoptée dans le présent manuel coïncide dans ses traits généraux avec la classification proposée, en 1871, par N. Menchoutkine et qui est la plus employée en U.R.S.S.

A l'étranger, on utilise parfois une autre numérotation des groupes : on classe dans le Ier groupe les cations précipités par HCl, dans le IIème groupe ceux qui précipitent par H_2S, dans le IIIème groupe ceux qui précipitent par $(NH_4)_2S$, dans le IVème groupe ceux qui précipitent par $(NH_4)_2CO_3$ et, enfin, dans le Vème groupe les cations K^+, Na^+, NH_4^+ et Mg^{++} qui n'ont pas de réactif général.

Cette numérotation correspond à l'ordre de la séparation successive des groupes de la solution au cours de l'analyse systématique. Toutefois, la numérotation d'après Menchoutkine et, par conséquent, l'ordre dans lequel les groupes sont étudiés dans le cours de l'analyse qualitative, présente plusieurs avantages : 1) elle correspond au principe pédagogique fondamental du passage du plus simple au plus complexe (à savoir de la recherche des cations des métaux alcalins et alcalino-terreux à celle des ions des métaux lourds), ce qui facilite l'étude ; 2) elle permet de lier au mieux l'étude de la théorie de l'analyse qualitative avec les travaux pratiques ; 3) elle correspond mieux à la numérotation des groupes dans le système périodique de Mendéléev.

Bien que la classification analytique des ions soit fondée sur des caractères qui, à première vue, sont uniquement d'intérêt pratique, elle n'est nullement fortuite. En effet, la solubilité des sels et hydroxydes des cations indiqués plus haut qui est à la base de la classification analytique (de même que leurs autres propriétés) est liée fonctionnellement à la position des éléments correspondants dans le système périodique de Mendéléev. Ce lien apparaît de manière évidente quand on examine la présentation développée du système périodique (*Tableau 3*). Sur ce tableau, les chiffres romains figurant dans les cases de chaque élément représentent les valences des cations et les chiffres arabes la structure de leurs couches élec-

* L'ion NH_4^+ introduit dans la solution avec les réactifs est recherché préalablement dans une portion séparée de la solution étudiée. Le schéma indiqué ne prévoit pas la présence dans la solution de l'ion Sn^{++} qui doit être oxydé en Sn^{++++} par H_2O_2 avant de faire passer H_2S.

troniques (c'est-à-dire le nombre d'électrons qui reste dans les couches électroniques correspondantes après la perte des électrons de valence par les atomes).

Le *Tableau 3* montre que les cations qui précipitent au cours de l'analyse sous forme de carbonates, d'hydroxydes * et de sulfures sont disposés dans le système périodique (à quelques exceptions près) de façon tout à fait régulière. Les cations qui forment des sulfures peu solubles occupent la partie droite du *Tableau*, à partir du VIème groupe de la première moitié des grandes périodes et jusqu'à ce même groupe dans la deuxième moitié. Les cations qui ne donnent pas de sulfures peu solubles sont disposés dans les groupes I à V dans la partie gauche du *Tableau*. De plus, les cations des Ier et IIème groupes analytiques figurent dans les groupes I et II du système périodique. Les cations du IIIème groupe analytique qui sont précipités par le sulfure d'ammonium sous forme d'hydroxydes occupent les groupes III à V du système périodique dans la partie gauche du *Tableau*. Enfin, les cations du IIIème groupe qui précipitent par $(NH_4)_2S$ sous forme de sulfures sont disposés au milieu de la quatrième grande période.

Si l'on prête attention à la structure des couches électroniques des cations correspondants, on peut voir que les cations des Ier et IIème groupes analytiques, ainsi que ceux des cations du IIIème groupe qui précipitent par $(NH_4)_2S$ sous forme d'hydroxydes, ont des couches extérieures complètes de 2 ou de 8 électrons (structure des gaz rares). Par contre, les cations des IIIème, IVème et Vème groupes analytiques donnant des sulfures peu solubles ont des couches extérieures complètes de 18 électrons ou bien ont des couches incomplètes présentant la transition entre les couches à 8 électrons et celles à 18 électrons (au milieu des grandes périodes), ou bien contiennent 18 + 2 électrons dans deux couches extérieures.

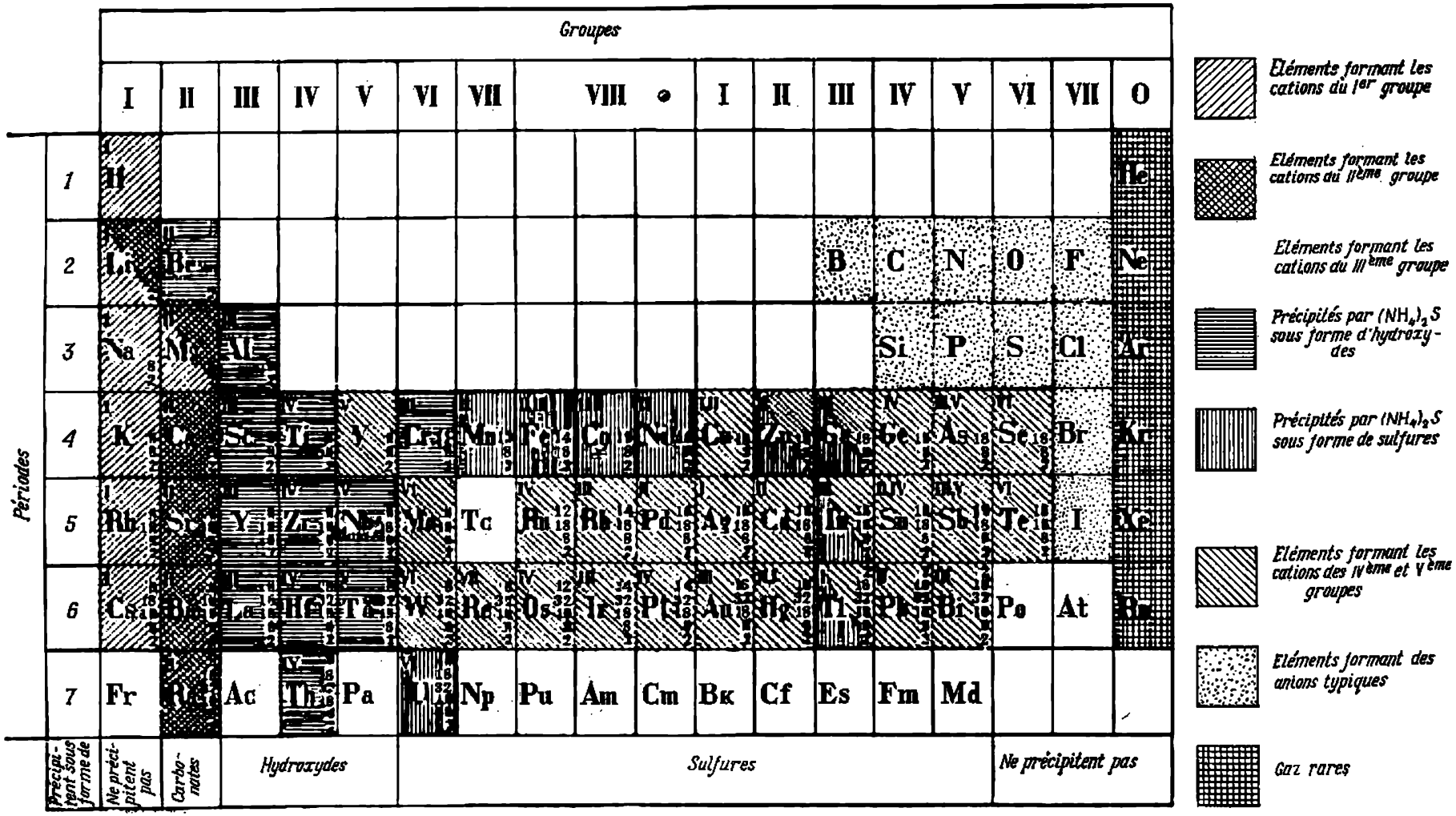
Ceux des cations à couche extérieure incomplète qui ont 8 électrons dans la couche sous-jacente donnent habituellement des sulfures solubles dans les acides (dans HCl par exemple), c'est-à-dire qu'ils appartiennent au IIIème groupe analytique. Quant aux cations à couche extérieure incomplète qui ont 18 électrons dans la couche sous-jacente, ils fournissent des sulfures difficilement solubles dans les acides, c'est-à-dire qu'ils appartiennent aux IVème et Vème groupes analytiques.

Naturellement, on rencontre quelques exceptions à ces règles. Si on prend en considération le fait que le classement de certains

* Sous l'action du sulfure d'ammonium précipitent sous formes d'hydroxydes ceux des cations du IIIème groupe dont les sulfures étant hydrolysables ne peuvent exister en présence d'eau.

Tableau 3

Les groupes analytiques des cations et le système périodique des éléments de Mendéléev



cations dans tel ou tel groupe est conventionnel et parfois déterminé par des conditions assez délicates de précipitation lors de la séparation des groupes, on doit évidemment s'y attendre. Par exemple, d'après sa place dans le système périodique, le cation Mg^{++} devrait être mis dans le IIème groupe analytique et, effectivement, comme $BaCO_3$, $SrCO_3$ et $CaCO_3$, le carbonate de magnésium est peu soluble dans l'eau ; mais il se dissout dans les sels d'ammonium et ne peut donc pas être précipité entièrement par $(NH_4)_2CO_3$. Aussi préfère-t-on opérer la séparation des Ier et IIème groupes en présence de NH_4Cl: en effet, l'ion Mg^{++} reste dans la solution avec le Ier groupe. C'est pour cette raison qu'il est classé dans ce dernier groupe.

Autre exemple : par sa position dans le système périodique, le cation Zn^{++} doit être mis dans le IVème groupe analytique et non dans le IIIème groupe. En effet, à la différence des autres cations du IIIème groupe, il est précipité par le sulfure d'hydrogène à partir de solutions modérément acides, comme les cations des IVème et Vème groupes. Si la précipitation de ces derniers se faisait pour une concentration en ions hydrogène égale à 0,01 M, le cation Zn^{++} se trouverait dans le IVème groupe et non dans le IIIème groupe. Mais comme la précipitation est effectuée dans une solution fortement acide ($[H^+] \approx 0{,}3$ M), Zn^{++} reste en solution avec le IIIème groupe. On pourrait donner encore d'autres exemples semblables.

Ce qui vient d'être dit montre que l'existence d'irrégularités dans la disposition des différents cations dans le système périodique ne donne pas le droit de conclure à l'absence de liaison entre celui-ci et la classification analytique des cations. Certes, la nature et le caractère de cette liaison ne peuvent encore être considérés comme élucidés suffisamment, mais le fait de son existence ne peut faire aucun doute. On n'avait pas, auparavant, accordé une attention suffisante à ce fait. Maintenant, il est l'objet des recherches des analystes.

§ 8. Historique

La naissance et le développement des procédés pratiques employés dans la chimie analytique remontent à la plus haute Antiquité, dus aux besoins des premières industries chimiques : la céramique et la métallurgie. L'analyse qualitative se réduisait à cette époque à la reconnaissance de quelques minéraux et composés d'après leurs propriétés. L'analyse quantitative apparut d'abord sous la forme de l'art des essayeurs qui déterminaient par des « essais » la pureté des métaux précieux, l'or et l'argent. Leurs modes d'opération reproduisaient les processus essentiels de la production de ces métaux.

La chimie analytique commença à se développer comme discipline scientifique autonome au milieu du XVIIe siècle, quand Robert

Boyle (1627-1691) introduisit la notion d'éléments chimiques comme constituants chimiquement indécomposables des corps composés qu'on parvient à isoler à la fin des opérations analytiques. Boyle fit entrer dans son système toutes les réactions qualitatives connues et proposa une série de réactions nouvelles ; il jeta les bases de l'analyse « par voie humide ». En particulier, il fut le premier à employer le tournesol et quelques autres colorants végétaux comme indicateurs pour identifier les acides et les bases.

La méthode d'isolement des métaux (plus exactement des cations) par groupes à partir des solutions, élaborée au XVIIIe siècle par T. Bergman (1735-1784), doit être considérée comme un grand progrès dans le développement de l'analyse qualitative. C'était le début de l'emploi de l'analyse systématique que l'on utilise encore aujourd'hui. Au cours du XIXe siècle, de nombreux chimistes s'occupèrent à la perfectionner ; parmi eux, il convient de citer C. Fresenius (1818-1897).

Une autre méthode d'analyse qualitative, la *microcristalloscopie*, apparut en Russie au XVIIIe siècle grâce aux travaux de Lomonossov (1711-1765) et surtout de T. Lowitz (1757-1804). Les recherches de ces savants sur l'utilisation de la forme des cristaux dans l'analyse reçurent leur consécration à la fin du XIXe siècle dans les travaux classiques du cristallographe russe E. Fedorov (1853-1919).

Outre la création de l'analyse microcristalloscopique, bien d'autres découvertes chimiques importantes appartiennent à T. Lowitz dont la découverte des phénomènes d'adsorption qui trouvèrent par la suite une large utilisation dans la méthode chromatographique proposée par le botaniste russe M. Tswett (1872-1919).

Le fondateur de l'analyse quantitative comme discipline scientifique est M. Lomonossov qui fut le premier à peser les substances réagissantes et les produits des réactions chimiques. En 1756, Lomonossov confirma expérimentalement la loi de la conservation de la matière, qu'il avait énoncée sous sa forme générale dès 1748. Cette loi est la base théorique de l'analyse quantitative et l'une des lois les plus importantes de toutes les sciences naturelles.

Lomonossov démontra expérimentalement le rôle de l'air dans la combustion et la calcination * des métaux, réfutant l'idée de Boyle qui attribuait l'augmentation de poids des métaux lors de leur calcination à l'air à la fixation de « particules de la matière du feu » au métal.

Par la suite, l'élaboration des principaux procédés de l'analyse des gaz et l'isolement des gaz les plus importants (H_2, O_2, N_2, Cl_2) réfutèrent la théorie du phlogistique. On ne saurait surestimer un

* C'est-à-dire la transformation des métaux en « chaux métalliques » (oxydes) en les portant au rouge à l'air.

rôle particulièrement grand des travaux du chimiste français A. Lavoisier (1743-1794), créateur de la « chimie antiphlogistique » fondée sur l'importance de l'oxygène dans les phénomènes de combustion. Il fut le premier à déterminer la composition quantitative de l'air, de l'eau et d'une série de corps minéraux et organiques.

Une grande influence fut exercée sur le développement de la chimie analytique en Russie par V. Séverguine (1765-1826). Il est l'auteur des premiers manuels connus pour l'analyse chimique. En 1801, il publia son ouvrage capital : « L'art d'essayages ou directives pour l'essai chimique des minerais métalliques et autres », où tous les principes de la chimie analytique sont réétudiés du point de vue de la chimie antiphlogistique et confirmés par des expériences.

V. Séverguine a enrichi la chimie analytique d'un grand nombre de réactions et de procédés nouveaux. En particulier, il a largement employé les réactions qui se produisent dans la flamme du chalumeau, le déplacement de certains métaux par d'autres dans les solutions salines, la séparation des métaux (cations) par l'action des bases. Il a introduit dans la pratique de l'analyse de nombreuses réactions sensibles de divers ions, par exemple la réaction de l'ammoniaque sur l'ion Cu^{++}, celle du nitrate de potassium sur l'ion Mn^{++}, etc.

L'application des méthodes de l'analyse quantitative conduisit à la découverte au début du XIXe siècle des lois stœchiométriques (lois des proportions définies, des nombres proportionnels et des proportions multiples). La confirmation expérimentale de ces lois par le chimiste anglais J. Dalton (1766-1844) assura définitivement le triomphe de la théorie atomique en chimie. Cette théorie stimula le développement ultérieur de l'analyse quantitative, car elle nécessita la détermination des masses atomiques des éléments avec le maximum de précision.

Le chimiste suédois J. Berzelius (1779-1848) a de grands mérites dans ce domaine ; il détermina avec la plus grande précision, pour l'époque, les masses atomiques de 50 éléments, mit au point beaucoup de méthodes nouvelles de dosage quantitatif et perfectionna les anciennes. En particulier, c'est à Berzelius que l'on doit l'*analyse élémentaire* des composés organiques, perfectionnée par J. Liebig (1803-1873). Entre 1824 et 1848, J. L. Gay-Lussac (1778-1850) enrichit la science de l'*analyse volumétrique*, qui reçut au milieu du XIXe siècle son développement ultérieur sous la forme des méthodes d'oxydo-réduction (manganimétrie et iodométrie) et des méthodes de précipitation en présence d'indicateurs.

En 1859, R. Bunsen (1811-1899) et G. Kirchhoff (1824-1887) mirent au point la plus importante des méthodes physiques d'analyse qualitative : l'*analyse spectrale*. Le XIXe siècle vit également apparaître l'*analyse électrogravimétrique* dont le fondateur est V. Pé-

trov (1761-1834) qui réalisa le premier l'électrolyse de nombreux composés chimiques (1803).

En 1871, fut publié le premier manuel classique d'analyse qualitative et quantitative « La chimie analytique,» de N. Menchoutkine (1842-1907), chimiste et pédagogue éminent. C'est Menchoutkine qui a proposé la classification des cations en groupes analytiques, adoptée dans le présent manuel.

Dans la deuxième moitié du XIXe siècle et au XXe siècle, le développement de la chimie analytique est lié aux progrès dans les domaines voisins: chimie minérale, chimie organique et chimie physique. Il faut souligner avant tout la découverte de la loi périodique par D. Mendéléev (1834-1907). Dans le système périodique des éléments dressé par lui (1869) les éléments sont disposés dans un ensemble structural où est établie une relation entre les propriétés des éléments et leur masse atomique. Le système périodique était la synthèse de toutes les acquisitions de la chimie. Il a donné aux analystes la possibilité d'utiliser les analogies de propriétés des éléments pour découvrir de nouvelles réactions et de nouvelles méthodes d'identification des ions.

Par exemple, du fait qu'un élément prédit par Mendéléev, le germanium, est situé dans le IVème groupe du système périodique (entre le silicium et l'étain), on pouvait conclure que les réactions analytiques des ions germanium devaient manifester une parenté avec les réactions des ions silicium et étain de même valence. Effectivement, comme l'ion Sn^{++++}, l'ion Ge^{++++} précipite par le sulfure d'hydrogène en milieu acide sous forme de sulfure GeS_2, sulfure qui est soluble, comme SnS_2, dans NaOH, Na_2S, etc., avec formation de thiosels. C'est pourquoi l'ion Ge^{++++}, comme l'ion Sn^{++++}, doit être classé dans le Vème groupe analytique des cations. D'autre part, on pouvait prévoir que l'anion GeO_3^{--} (du germanium tétravalent) devait manifester une ressemblance avec l'anion SiO_3^{--}. Effectivement, par action du molybdate d'ammonium $(NH_4)_2MoO_4$ ces deux anions forment respectivement des hétéropolyacides $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6]$ et $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$, semblables quant à leur structure et à leurs propriétés chimiques, qui, par réduction par un réactif organique, la benzidine, donnent des substances intensément colorées en bleu, ce qui sert à identifier ces ions.

On peut citer un grand nombre d'exemples d'analogies des réactions analytiques, fondées sur la position des éléments correspondants dans le système périodique de Mendéléev et utilisées pour trouver de nouvelles réactions.

Pour vérifier expérimentalement le système périodique, il fallait connaître avec précision la densité relative d'un grand nombre d'éléments, ce qui a contribué au perfectionnement des méthodes d'analyse qualitative.

L'essor rapide de la synthèse organique a exercé une influence considérable sur le développement de la chimie analytique. Les composés organiques sont dans la plupart des cas des réactifs extrêmement précieux dont l'emploi facilite et accélère énormément l'analyse. L'abondance des composés organiques et les possibilités de varier des façons les plus diverses leurs composition et structure modifiant leurs propriétés en tant que réactifs analytiques, ouvrent devant la chimie analytique de larges perspectives pour aller à la découverte des réactifs les plus sensibles et les plus spécifiques des différents ions.

M. Ilinski (1856-1941) et L. Tchougaev (1873-1922) furent les premiers à employer des réactifs organiques en chimie analytique. Les travaux de Tchougaev ont eu une importance particulièrement grande. Ce chimiste proposa, en 1905, la réaction de l'ion Ni^{++} avec la diméthylglyoxime (p. 312) et posa le problème de l'étude des propriétés analytiques des sels dits complexes internes. Ce problème reste un des plus importants en chimie analytique.

Les réactifs organiques sont employés surtout dans l'analyse à la touche et dans l'analyse colorimétrique. L'analyse à la touche a été mise au point, en 1920, par N. Tananaev (1878-1959) qui l'appliqua à la recherche fractionnée des ions. D'importants travaux sur l'analyse à la touche sont également dus au chimiste autrichien F. Feigl. Sur la base de l'analyse à la touche de Tananaev, on a élaboré une méthode d'analyse « sans copeaux » des métaux et alliages. Avec cette méthode, le métal ou l'alliage étudié est dissous en déposant sur sa surface un réactif approprié, HNO_3 par exemple ; après quoi, la goutte de solution de sel est transportée sur une bande de papier sur laquelle s'effectue la réaction à la touche. On doit également à Tananaev une série de recherches précieuses sur la théorie et la pratique de l'analyse qualitative et quantitative.

Le développement rapide de la chimie physique à la fin du XIXe et au début du XXe siècle fit progresser la chimie analytique. La théorie de la dissociation électrolytique élaborée en 1887 par S. Arrhenius (1859-1927) a joué un rôle particulièrement important. W. Ostwald l'appliqua (en 1894) de concert avec la loi d'action de masse pour justifier théoriquement une série de réactions analytiques et de modes opératoires qui jusqu'alors avaient en grande partie un caractère empirique. L'analyse doit également beaucoup aux travaux du physico-chimiste allemand W. Nernst (1864-1941) qui définit la règle du produit de solubilité et ses applications et mit au point la théorie des piles galvaniques, ainsi qu'à ceux de L. Pissarjevski (1874-1938) qui définit les réactions d'oxydo-réduction en tant que processus liés à un transfert d'électrons (1910-1914). La chimie physique a enrichi la chimie analytique de la théorie des potentiels d'oxydo-réduction qui permet de prévoir théoriquement

le sens des réactions d'oxydo-réduction, de calculer leurs constantes d'équilibre, de choisir les oxydants et les réducteurs les mieux appropriés et de résoudre beaucoup d'autres problèmes de première importance.

La chimie analytique doit beaucoup à la théorie de A. Bach (1857-1946) sur le mécanisme des réactions d'oxydo-réduction et aux recherches de N. Chilov (1872-1930) consacrées aux réactions d'oxydo-réduction dites conjugées et aux phénomènes d'adsorption. Les progrès accomplis dans le domaine de la théorie des réactions d'oxydo-réduction ont permis d'étendre l'application de celles-ci dans l'analyse volumétrique.

Outre les généralités théoriques importantes la chimie physique a donné aux analystes un grand nombre de méthodes expérimentales et de modes opératoires nouveaux. Toutes ces méthodes ont une grande importance et sont largement employées dans les laboratoires de recherche et les laboratoires d'usine, ce qui augmente considérablement les possibilités de l'analyse qualitative et quantitative. Dans de nombreux cas, elles se sont avérées plus avantageuses que les méthodes chimiques. Toutefois, ces dernières restent la base de l'élaboration des méthodes physiques et physico-chimique et continuent donc à jouer le rôle le plus important dans la pratique de l'analyse.

A la fin du XIXe siècle apparut en Russie une méthode d'analyse physico-chimique élaborée principalement par N. Kournakov (1860-1941) et son école. Cette méthode consiste à déterminer la nature chimique des systèmes compliqués (des alliages, des solutions, des verres, par exemple) non pas en séparant les différents composants, mais en étudiant les relations existant entre la composition du système et ses propriétés physiques. L'analyse physico-chimique permet, en dressant des diagrammes composition-propriétés, de trouver les conditions les plus favorables au déroulement des réactions chimiques, d'établir la composition des différentes phases dans les systèmes hétérogènes, etc.

Le développement de la chimie analytique comme science a été stimulé par les besoins pratiques de l'industrie aussi bien que par les progrès d'autres sciences. Le développement de l'industrie a amené la rationalisation des méthodes de contrôle chimique de la production, c'est-à-dire de détermination de la composition des matières premières, des produits semi-fabriqués et des produits finis. Ces problèmes ont été étudiés par de nombreux centres de recherche scientifique, instituts et laboratoires d'usine, ce qui avait pour résultat une croissance rapide du nombre de travaux de recherche dans le domaine de la chimie analytique.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

1. Quelles réactions sont dites sensibles? Quels sont les critères de la sensibilité des réactions?

2. Pour déterminer la sensibilité de la réaction du thiocyanate d'ammonium NH_4CNS avec l'ion Fe^{+++}, on prépare une solution d'un sel de fer contenant 1 g de Fe^{+++} par litre et on établit que, dans certaines conditions, la réaction réussit si on dilue la solution ferrique à 1 000 fois son volume avec de l'eau, mais qu'elle cesse d'être sûre à une dilution supérieure. Trouver la dilution limite et la limite de sensibilité, sachant que la coloration rouge de la solution obtenue dans la réaction (par suite de la formation de thiocyanate ferrique $Fe(CNS)_3$) est visible à partir de l'utilisation de 2 ml de solution.

Réponse: dilution limite: 1 : 1 000 000; limite de sensibilité: 2μg.

3. Dans la recherche microcristalloscopique de l'ion Ca^{++} sous forme de CaC_2O_4, la réaction réussit déjà avec 0,001 ml de solution 0,001 M de $CaCl_2$. Calculer: a) la limite de sensibilité; b) la dilution limite pour cette réaction.

Réponse: a) 0,04 μg Ca^{++}; b) 1 : 25 000.

4. La dilution limite pour la réaction de l'ion K^+ avec $NaHC_4H_4O_6$ (formation d'un précipité de $KHC_4H_4O_6$) est égale à 1 : 1 000. Quelle est la normalité minimale d'une solution de KCl pour laquelle l'ion K^+ pourra être identifié par la réaction indiquée?

Réponse: ~ 0,026 N.

5. Les solutions de sels de calcium traitées par Na_2HPO_4 forment un précipité blanc de $CaHPO_4$. Sachant que ce précipité est soluble dans les acides (y compris l'acide acétique), mais pratiquement insoluble dans l'eau chaude et dans les bases, indiquer si on peut effectuer cette réaction a) en chauffant; b) en présence d'acides; c) en présence de bases.

6. Quelles réactions appelle-t-on spécifiques? sélectives? Comment peut-on conduire la recherche des ions pour lesquels il existe des réactions spécifiques?

7. En quoi consiste la nature de l'analyse systématique?

8. Qu'est-ce que des réactifs généraux? Quels avantages procure leur emploi en analyse qualitative?

9. Quelle conclusion concernant la composition de la solution à analyser peut-on tirer du fait qu'elle ne donne de précipité ni avec HCl, ni avec H_2S, ni avec $(NH_4)_2S$, ni avec $(NH_4)_2CO_3$?

10. Quels sont les arguments qui prouvent que les réactions par voie humide employées en analyse qualitative sont des réactions ioniques? Quels avantages l'analyse retire-t-elle du caractère ionique des réactions employées?

11. Pourquoi tous les sels solubles de calcium donnent-ils une réaction avec $(NH_4)_2C_2O_4$? Peut-on remplacer ce réactif par $Na_2C_2O_4$ pour la recherche de Ca^{++}?

12. L'action du nitrate d'argent ($AgNO_3$) sur une solution de chromate de potassium (K_2CrO_4) donne un précipité rouge sombre caractéristique de Ag_2CrO_4. Cette réaction réussira-t-elle si on remplace K_2CrO_4 par une solution de $Cr_2(SO_4)_3$? Qu'identifie-t-on en fait par cette réaction en employant $AgNO_3$ comme réactif?

13. Recopier les équations des réactions suivantes sous leur forme ionique:

$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4 \downarrow + 2KNO_3$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3CaCl_2 = 3CaSO_4 \downarrow + 2FeCl_3$$

$$FeSO_4 + 2KOH = Fe(OH)_2 \downarrow + K_2SO_4$$

14. Quels produits peut-on prendre pour réaliser les réactions ioniques suivantes :

$$Pb^{++} + 2Cl^- = PbCl_2 \downarrow$$

$$Ag^+ + Br^- = AgBr \downarrow$$

$$Cu^{++} + 2OH^- = Cu(OH)_2 \downarrow$$

15. Les solutions de $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$ et $Fe_2(SO_4)_3$ donnent avec le thiocyanate d'ammonium une coloration rouge due à la formation de thiocyanate ferrique $Fe(CNS)_3$. Cette réaction réussira-t-elle avec une solution de $FeSO_4$ (ne contenant pas d'impuretés de Fe trivalent) ?

16. Combien de grammes de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ faut-il prendre pour préparer 200 ml de solution 0,5 N ?

Réponse : 14,37 g.

17. Quel volume de H_2SO_4 à 56 %, de densité 1,46, faut-il prendre pour préparer 5 litres de solution 2 N ?

Réponse : $\sim$600 ml.

18. Combien de millilitres de solution 2 N de Na_2CO_3 faut-il prendre pour préparer 250 ml de solution 0,35 N ?

Réponse : 43,75 ml.

CHAPITRE II

PREMIER GROUPE DES CATIONS

GÉNÉRALITÉS

Après nous être familiarisés avec les notions fondamentales de l'analyse qualitative, passons à l'examen des réactions des cations et de la marche de l'analyse de leurs divers groupes. Pour comprendre ce qui en sera dit, il est nécessaire de connaître les principes de la théorie de l'analyse qualitative.

Aussi, parallèlement à la description des réactions et de la marche de l'analyse des cations des groupes I à IV, exposera-t-on les questions théoriques fondamentales. Les plus importantes sont la théorie de l'équilibre chimique et la théorie des solutions (examinées dans ce chapitre).

§ 9. Loi d'action de masse

Nombre de réactions employées en chimie analytique sont *réversibles*, c'est-à-dire qu'elles se déroulent simultanément dans des sens opposés *. C'est le cas, par exemple, des réactions utilisées pour rechercher et séparer les ions Ba^{++} et Zn^{++}:

$$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftarrows 2BaCrO_4\downarrow + 2HCl + 2KCl$$

$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftarrows ZnS\downarrow + 2HCl$$

Dans les équations des réactions réversibles, le signe d'égalité est remplacé par les flèches symbolisant la réversibilité ($\rightleftarrows$). On appelle *directe* celle de deux réactions simultanées qui a lieu selon l'équation de gauche à droite ($\rightarrow$) et *inverse* la réaction qui intervient de droite à gauche ($\leftarrow$).

Les réactions réversibles conduisent à l'établissement d'un *équilibre chimique* dans lequel on trouve en solution aussi bien les substances initiales que les produits de la réaction.

---

* Il faut noter que la division des réactions en réversibles et irréversibles est conventionnelle. Pour parler rigoureusement, toute réaction est plus ou moins réversible, mais dans beaucoup de cas, cette réversibilité ne se manifeste qu'à un si faible degré qu'on peut la négliger et considérer la réaction comme pratiquement irréversible.

L'établissement de l'équilibre chimique se produit lorsqu'il y a égalité des vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse, égalité qui résulte de la modification des concentrations des corps réagissants.

La vitesse des réactions chimiques est mesurée par la variation de concentration des corps réagissants par unité de temps *.

Les molécules et les ions ne peuvent agir les uns sur les autres que lorsqu'ils entrent en collision. Plus fréquemment on observe de telles collisions et plus la vitesse de la réaction doit être élevée, toutes conditions étant égales par ailleurs. Si on considère les interactions des corps dissous, la fréquence des chocs entre les molécules ou les ions sera évidemment d'autant plus élevée que la concentration des substances en solution sera plus grande.

Considérons par exemple la réaction réversible

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

où A, B, C, D sont des substances de composition différente. La vitesse de la réaction directe est proportionnelle aux concentrations des substances A et B. Pour la commodité des calculs, il est bon d'exprimer la concentration des substances réagissantes sous forme molaire (pour exprimer conventionnellement la concentration molaire, il faut placer la formule de la substance correspondante entre crochets). On peut donc écrire :

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B] \qquad (1)$$

où v_1 est la vitesse de la réaction directe ;

k_1 un coefficient de proportionnalité appelé *constante de vitesse de la réaction.*

Si on pose les concentrations [A] et [B] égales à 1 mole/l, on a :

$$v_1 = k_1$$

Par conséquent, on peut considérer la constante de vitesse de la réaction comme la vitesse avec laquelle se déroulerait une réaction si la concentration de chacune des substances réagissantes était égale à 1 M (ou si le produit de ces concentrations était égal à 1).

---

* Comme la vitesse d'une réaction (v) est une grandeur variable (de même que la vitesse d'un mouvement non uniforme), elle peut être représentée mathématiquement par la dérivée de la concentration (c) par rapport au temps (t) :

$$v = -\frac{dc}{dt}$$

On a pris le signe moins parce que la valeur de c diminue quand t augmente.

De la même façon, on peut écrire pour la vitesse v_2 de la réaction inverse* :

$$v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D] \qquad (2)$$

Si les substances A et B ont été introduites au début, leur concentration diminue au cours de la réaction, alors que celle des substances C et D augmente. Par conséquent, la vitesse de la réaction directe décroît avec le temps, alors que la vitesse de la réaction inverse s'accélère à partir de la valeur 0. Il est évident qu'en définitive les deux vitesses deviennent égales.

L'état d'un système formé de substances réagissantes lorsque les vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse sont égales s'appelle équilibre chimique.

Lorsque l'équilibre chimique s'établit, il entre dans la réaction par unité de temps autant de molécules de chacune des substances A, B, C, D qu'il s'en forme par suite de l'évolution de la réaction inverse. Par conséquent, dans l'état d'équilibre, la concentration de toutes les substances en réaction cesse de se modifier. Il semble que la réaction se soit arrêtée. En réalité, il n'en est pas ainsi. Les deux réactions continuent d'évoluer, mais l'une d'entre elles réduit à néant les effets de l'autre.

Comme l'équilibre chimique n'est pas un état de repos, on le rattache aux types d'équilibres dits *dynamiques*.

Examinons maintenant pour quelle proportion des concentrations des quatre substances l'équilibre s'établit entre elles. Comme nous l'avons vu plus haut, à l'état d'équilibre :

$$v_1 = v_2$$

Remplaçons dans cette équation v_1 et v_2 par leurs valeurs tirées des équations (1) et (2) :

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

Faisons passer les valeurs des concentrations dans un membre de l'équation et les valeurs de k_1 et k_2 dans l'autre. Nous obtenons :

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Le rapport de deux constantes $\frac{k_1}{k_2}$ doit évidemment représenter une valeur constante. Désignons cette valeur par K et nous avons finalement :

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K$$

* Comme les substances ne sont pas les mêmes dans les deux membres, la constante de vitesse k_2 a une valeur différente de k_1.

De la même façon, nous trouvons que l'équilibre de la réaction

$$A+B+E \rightleftarrows C+D$$

est atteint au moment où la concentration des substances satisfait à l'équation :

$$\frac{[C]\cdot[D]}{[A]\cdot[B]\cdot[E[}=K \qquad (3)$$

Si on admet que B et E représentent une même substance, les équations se transformeront comme suit :

$$A+2B \rightleftarrows C+D$$

et

$$\frac{[C]\cdot[D]}{[A]\cdot[B]^2}=K$$

Donc, dans le cas général, pour la réaction

$$mA+nB \rightleftarrows pC+qD$$

(où m, n, p et q sont les coefficients correspondants), la condition d'établissement de l'équilibre est définie par l'équation

$$\frac{[C]^p\cdot[D]^q}{[A]^m\cdot[B]^n}=K$$

Cette équation est l'expression mathématique de l'une des lois les plus importantes de la chimie, la *loi d'action de masse*, qu'on peut formuler de la façon suivante.

Quand l'équilibre est établi, le produit des concentrations des substances finales de la réaction, divisé par le produit des concentrations des substances initiales, représente pour une réaction donnée et à une température donnée une grandeur appelée constante d'équilibre.

Les concentrations des substances dont les coefficients dans l'équation de réaction ne sont pas égaux à l'unité doivent être élevées à la puissance correspondante.

Le sens physique de la constante d'équilibre K apparaît de ce fait qu'elle est égale à k_1/k_2, c'est-à-dire qu'elle indique combien de fois la vitesse de la réaction directe est plus grande que celle de la réaction inverse pour les mêmes concentrations (1 mole/l) et à une température donnée. Si la valeur de K est inférieure à l'unité, cela signifie que la réaction inverse est plus rapide. Il en résulte que la valeur numérique de K permet de connaître le sens de la réaction. Si la constante d'équilibre K est très élevée, cela signifie que la réaction directe ira jusqu'au bout, alors que la réaction antagoniste ne se produira presque pas. En d'autres termes, dans ce cas, l'équilibre sera déplacé à droite. Pour de faibles valeurs de K, la réaction

inverse prédominera, car l'équilibre se trouvera fortement déplacé à gauche. Enfin, si la valeur de K est proche de l'unité, aucune des réactions ne l'emportera notablement sur l'autre. L'équilibre s'établira dans ce cas en présence de grandes concentrations des quatre substances réagissantes, aucune d'entre celles-ci ne sera complètement transformée.

L'invariabilité de la constante d'équilibre K montre que *cette constante ne dépend pas des concentrations initiales des substances* A *et* B. Quelles que soient ces concentrations, quand l'équilibre est établi, le rapport

$$\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$$

a toujours la même valeur à une température constante. Au contraire, toute modification de la température entraînera une variation de la valeur de K. En d'autres termes, à chaque température correspond une valeur déterminée de la constante d'équilibre de la réaction, de même qu'à chaque température correspond une solubilité déterminée de tout corps.

La loi d'action de masse permet d'orienter le sens d'un équilibre chimique. Donnons-en quelques exemples.

Admettons que, l'équilibre ayant été atteint dans la réaction réversible

$$CO + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO_2$$

nous avons ajouté (sans modifier le volume global du mélange de gaz) une des substances de départ, par exemple de la vapeur d'eau. De ce fait, le dénominateur de la fraction

$$\frac{[H_2] \cdot [CO_2]}{[CO] \cdot [H_2O]}$$

augmentera et cette fraction deviendra plus petite que K. Mais pour qu'il y ait équilibre, cette fraction doit être égale à K. Pour que l'équilibre se rétablisse, le dénominateur doit donc diminuer et le numérateur augmenter du fait du déroulement de la réaction directe

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$$

dont la vitesse, du fait de l'augmentation de la concentration de l'une des substances réagissantes, dépasse la vitesse de la réaction inverse.

De la même façon, l'addition d'un des produits de la réaction, c'est-à-dire de H_2 ou CO_2 (augmentation du numérateur de la fraction), accélérera la vitesse de la réaction inverse. Ainsi, nous voyons que l'addition d'une des substances réagissantes entraîne le *déplacement de l'équilibre chimique*, c'est-à-dire qu'une modification des concentrations de toutes les substances participant à la réaction se

poursuit jusqu'au moment où les concentrations satisferont à l'équation de la loi d'action de masse. *La réaction dont la vitesse augmente est toujours celle dans laquelle la concentration de la substance que l'on ajoute tend à diminuer.*

On peut tirer de ce qui vient d'être dit une conclusion importante : *pour atteindre dans une réaction réversible la transformation la plus complète possible d'une des substances considérées* (CO par exemple), *il faut additionner un excès de réactif qui entraîne cette transformation* (H_2O dans le cas donné). Montrons-le sur l'exemple suivant.

L'expérience montre qu'à 850° et pour les mêmes concentrations initiales de CO et de la vapeur d'eau, l'équilibre s'établit au moment où les concentrations des quatre substances deviennent égales. Si, par exemple, on a fait réagir 1 mole de CO et 1 mole de H_2O, il en restera 0,5 mole de chacun de ces corps et il se sera formé 0,5 mole de H_2 et 0,5 mole de CO_2 quand l'équilibre sera atteint. A une température donnée, la constante d'équilibre de la réaction est égale à

$$K=\frac{0,5\cdot 0,5}{0,5\cdot 0,5}=1$$

Sachant cela, il est facile de calculer pour quelles concentrations de chacune des substances l'équilibre s'établit, quelles que soient les concentrations initiales de CO et de H_2O. Effectuons ce calcul pour le cas où l'on est parti de 5 moles de H_2O pour 1 mole de CO (avec un volume total du mélange gazeux égal à 1 litre).

Désignons par x la quantité de moles de CO transformées.

Comme, d'après l'équation de la réaction, chaque molécule de CO réagit avec une molécule de H_2O pour donner une molécule de H_2 et une de CO_2, à l'équilibre les concentrations des substances réagissantes seront égales à :

$$[CO]=1-x \qquad [CO_2]=x$$
$$[H_2O]=5-x \qquad [H_2]=x$$

Si nous portons ces valeurs dans l'équation de la constante d'équilibre, nous obtenons :

$$\frac{x\cdot x}{(1-x)\cdot(5-x)}=1$$

d'où

$$x=\frac{5}{6}\approx 0,83 \text{ mole}$$

Ainsi, si on ajoute de l'eau en excès, de manière à avoir une concentration d'eau 5 fois plus grande que la quantité de CO, 83 % de la quantité initiale de CO seront transformés, alors qu'avec une quanitité équivalente de H_2O et de CO, il ne s'en transformera que 50 %.

§ 10. Degré de dissociation. Electrolytes forts et électrolytes faibles

Il a été dit plus haut (§ 2) que les réactions par voie humide, réactions principalement employées en chimie analytique, sont des réactions ioniques. Aussi est-il très important pour l'analyste de

savoir dans quelle mesure tel ou tel composé utilisé est dissocié en ions.

On sait que *le nombre indiquant quelle partie de la quantité totale de l'électrolyte dissous se dissocie en ions s'appelle degré de dissociation électrolytique et est désigné par* α.

Par exemple, l'expression « le degré de dissociation de l'acide acétique en solution 0,01 M est $\alpha = 0{,}0419$ » signifie qu'à la concentration indiquée, 4,19% de la quantité totale d'acide acétique se trouvent à l'état dissocié (sous forme d'ions) et 95,81 % à l'état de molécules non dissociées.

Le degré de dissociation peut être déterminé expérimentalement par différentes méthodes : d'après la conductibilité électrique de la solution, l'abaissement du point de congélation du solvant sous l'action du soluté, etc.

Ainsi, selon la théorie de la dissociation électrolytique, le passage du courant à travers les solutions s'effectue par migration des ions vers les électrodes portant des charges de signe contraire. L'électricité passera d'autant plus à travers la solution, la conductibilité électrique sera d'autant plus grande que la concentration des ions dans la solution sera plus élevée et le déplacement de ceux-ci plus rapide.

L'expérience montre que ce qu'on appelle *conductibilité équivalente* γ * augmente progressivement avec la dilution de la solution pour tendre vers une valeur limite γ_∞. Cette valeur limite, appelée *conductibilité limite pour la dilution infinie*, est atteinte pour les électrolytes forts (c'est-à-dire fortement dissociés) à des concentrations de l'ordre de 0,0001 M et ne varie plus pour de plus grandes dilutions de la solution. Cette croissance de γ peut dépendre soit de l'augmentation du degré de dissociation lors de la dilution de la solution, soit de l'accélération de la vitesse de déplacement des ions. La théorie classique de la dissociation électrolytique d'Arrhenius considère que la vitesse de déplacement des ions ne varie pas lorsque la concentration de la solution change. Aussi cette théorie attribue-t-elle l'augmentation de la conductibilité équivalente avec la dilution uniquement à l'élévation du degré de dissociation (α), grandeur qui lui est proportionnelle et qui tend vers une valeur limite $\alpha = 1$ correspondant à la dissociation totale de l'électrolyte. Nous avons

* La conductibilité électrique d'une solution est l'inverse de sa résistance et se mesure en mhos (ohms inverses). Ainsi, si la résistance d'une solution est de 100 ohms, sa conductibilité est de 0,01 mho. On appelle *conductibilité équivalente* d'une solution le produit de sa conductibilité spécifique (conductibilité d'une colonne de solution de 1 cm de longueur et de 1 cm² de section) par le volume de solution (en millilitres) contenant un équivalent-gramme de l'électrolyte correspondant.

donc :

$$\frac{\alpha}{1}=\frac{\gamma}{\gamma_\infty}$$

et

$$\alpha=\frac{\gamma}{\gamma_\infty} \qquad (1)$$

Après avoir déterminé expérimentalement la conductibilité équivalente de la solution étudiée γ, on calcule au moyen de la formule (1) le degré de dissociation α de l'électrolyte dissous *.

On a appris dans le cours de chimie minérale que la dissociation des électrolytes dans les solutions se manifeste non seulement par les aptitudes de celles-ci à conduire le courant électrique, mais par leurs écarts aux lois de Van't Hoff et Raoult (pression osmotique, abaissement du point de congélation, élévation du point d'ébullition des solutions d'électrolytes par rapport au solvant pur).

C'est ainsi que si l'on dissout dans 1 000 g d'eau 1 mol-g d'un non-électrolyte quelconque (par exemple de sucre, de glycérine, d'urée), on observe dans tous les cas le même abaissement du point de congélation du solvant, égal à 1,86 °C. Etant donné que les molécules-grammes de n'importe quelle substance contiennent la même quantité de molécules ($6{,}03 \cdot 10^{23}$), l'identité indiquée de la valeur de l'abaissement du point de congélation du solvant sous l'action de substances de composition différente prouve que cet abaissement dépend seulement du nombre de particules présentes dans la solution. Comme le nombre total de particules est augmenté par la dissociation, les solutions d'électrolytes doivent manifester un abaissement anormalement grand du point de congélation. C'est ainsi que si le degré de dissociation d'un électrolyte binaire ** dans une solution contenant 1 mole dans 1 000 g d'eau est égal à 0,8 (ou 80 %), cet électrolyte contient évidemment 0,8 ion-g du cation et de l'anion correspondants et 0,2 mole de molécules non dissociées. Le nombre total de particules présentes maintenant dans la solution s'accroît et correspond à $2 \cdot 0{,}8 + 0{,}2$, soit 1,8 mole. Aussi l'abaissement du point de congélation de la solution doit être également 1,8 fois plus grand que dans le cas des non-électrolytes, c'est-à-dire —3,35° environ. Il est facile de résoudre aussi le problème inverse, c'est-à-dire qu'on peut déterminer le degré de dissociation d'un électrolyte dissous dans une solution d'une concentration donnée en partant du point de congélation mesuré expérimentalement. De la même façon que l'abaissement du point de congélation, d'autres propriétés des solutions ne dépendant que du nombre de particules du soluté peuvent être utilisées pour déterminer α. Ces propriétés sont : la pression osmotique de la solution, l'élévation de la température d'ébullition et l'abaissement de la tension de vapeur ***.

Les valeurs du degré de dissociation déterminées par les différentes méthodes se sont avérées assez proches les unes des autres, ce qui a contribué à faire reconnaître universellement la théorie d'Arrhenius.

---

* On trouve la valeur de γ_∞ par le calcul. Elle représente la somme des « conductibilités ioniques » des différents ions de l'électrolyte, déterminées expérimentalement pour de nombreux ions.

** Un électrolyte est binaire lorsque sa molécule est dissociée en deux ions seulement.

*** Pour plus de détails voir les manuels de chimie minérale et de chimie physique.

Les recherches des chimistes I. Kabloukov et V. Kistiakovski ont joué un grand rôle dans le développement de cette théorie.

Les recherches ultérieures ont toutefois montré que la théorie classique d'Arrhenius n'est applicable avec une approximation suffisante qu'aux électrolytes faibles.

Pour les électrolytes forts, dont le degré de dissociation est extrêmement élevé, il a fallu créer une théorie particulière qui tenait compte de l'influence des forces d'attraction et de répulsion électrostatiques (agissant entre les ions) sur la vitesse du mouvement des ions.

Les principes fondamentaux de la théorie des électrolytes forts seront exposés au § 13. Notons seulement pour l'instant que, selon cette théorie, les méthodes de détermination de α examinées ci-dessus ne donnent une idée juste du degré de dissociation réel que dans le cas des électrolytes faibles, dans les solutions desquels les ions sont assez éloignés les uns des autres et les forces électrostatiques n'y jouent donc aucun rôle.

Par contre, dans le cas des électrolytes forts formant un très grand nombre d'ions, on ne peut négliger ces forces.

Aussi la formule (1) qui a été établie sans qu'on tienne compte des forces électrostatiques n'exprime-t-elle pas le degré réel, mais le *degré apparent* de dissociation des électrolytes forts. Cette observation vaut également pour les autres méthodes de détermination de α *.

Le degré de dissociation des électrolytes a une énorme importance pour l'analyse, car en dépend l'activité chimique des substances correspondantes. La détermination de la conductibilité électrique des solutions normales de HCl et de CH_3COOH montre que l'acide chlorhydrique est très fortement dissocié, alors que l'acide acétique ne l'est qu'à 0,42 %. Si on fait agir sur ces solutions des morceaux identiques de zinc métallique, la solution de HCl donnera un dégagement tumultueux d'hydrogène et la solution de CH_3COOH un dégagement extrêmement lent. On observe la même différence pour la vitesse du dégagement de CO_2 lors de l'action de ces solutions sur $CaCO_3$.

La différence d'activité chimique entre les solutions d'acide chlorhydrique et d'acide acétique se manifeste aussi par les différences dans leur propriété de dissoudre certaines substances difficilement solubles dans l'eau. En effet, il existe un grand nombre de substances qui se dissolvent dans l'acide chlorhydrique, mais non dans l'acide acétique (par exemple, $BaCrO_4$, CaC_2O_4, ZnS).

* Comme nous le verrons par la suite (§ 13), une série de considérations conduisent à admettre que le degré de dissociation de tous les électrolytes forts est presque de 100 %.

Ainsi, l'acide chlorhydrique, fortement dissocié en ions, est un *acide fort*, c'est-à-dire chimiquement actif. L'acide acétique qui est peu dissocié en solution est un *acide faible*.

Du point de vue de la théorie de la dissociation électrolytique, ces faits se comprennent parfaitement. La théorie d'Arrhenius attribue les propriétés caractéristiques des acides aux ions H^+. C'est parce que les solutions de tous les acides contiennent des ions H^+ qu'elles ont une série de propriétés communes que nous appelons *acides*. Or, l'acide doit être d'autant plus fort qu'il forme plus d'ions H^+, c'est-à-dire qu'il est plus fortement dissocié.

On trouvera au *Tableau II* (p. 572) les données sur le degré de dissociation de divers électrolytes. Le *Tableau* montre que HCl, HBr, HI, HNO_3 et H_2SO_4, dont les degrés de dissociation apparents sont très élevés, sont des acides forts. Par contre, $H_2C_2O_4$, H_3PO_4, H_2SO_3 et HF sont des acides moyens et CH_3COOH, H_2CO_3, H_2S, HCN et d'autres appartiennent aux acides faibles.

Comme les acides, les bases possèdent une série de propriétés communes qui dépendent de la présence d'ions OH^- dans leurs solutions. La force des bases est fonction de la concentration d'ions OH^-, concentration qui dépend du degré de dissociation des bases. Le *Tableau II* (p. 572) montre que KOH et NaOH sont des bases fortes (c'est-à-dire chimiquement actives) et que NH_4OH est une base faible *.

Examinons maintenant les particularités de la dissociation des diacides et polyacides. L'expérience montre qu'ils se dissocient par étapes successives. Par exemple, dans le cas de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 il n'y a d'abord détachement que d'un seul ion hydrogène :

$$H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^- \quad (26\ \%)$$

Les anions $H_2PO_4^-$ formés détachent encore un ion H^+ :

$$H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{--} \quad (0{,}11\ \%)$$

Enfin, les ions HPO_4^{--} perdent leur dernier ion hydrogène :

$$HPO_4^{--} = H^+ + PO_4^{---} \quad (0{,}001\ \%)$$

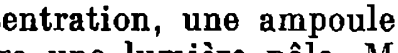
Les chiffres entre parenthèses se rapportent à une solution 0,1 M de H_3PO_4 et indiquent le taux de dissociation des molécules ou ions correspondants. Ainsi, la dissociation correspondant au premier stade est la plus forte. Les anions $H_2PO_4^-$ se conduisent comme un acide plus faible et les anions HPO_4^{--} comme un acide très faible. La cause en est claire : il est plus difficile pour les ions positifs H^+ de s'arracher de l'ion négatif $H_2PO_4^-$ qu'à la molécule neutre H_3PO_4;

* On trouvera exposées au § 31 les nouvelles conceptions sur la nature des acides et des bases, qui concernent les solutions aqueuses et non aqueuses.

il leur est encore plus difficile de s'arracher à l'ion HPO_4^{--} qui a une double charge négative. A cause de cette dissociation par stades successifs, la solution d'acide orthophosphorique contient un assez grand nombre d'anions $H_2PO_4^-$, moins de HPO_4^{--} et très peu de PO_4^{---}.

Les polyacides se dissocient de la même façon ainsi que les bases qui possèdent plusieurs groupements hydroxyle dans leur molécule. Dans ce dernier cas, on observe le détachement successif des ions OH^-, par exèmple:

$$Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca(OH)^+ + OH^-$$



$$Ca(OH)^+ \rightleftarrows Ca^{++} + OH^-$$

Alors que les acides et les bases manifestent une grande diversité de degré de dissociation, presque tous les sels solubles (à de très rares exceptions près) sont des électrolytes forts, c'est-à-dire que leur degré de dissociation apparent est grand.

Ceci concerne également les sels qui sont formés à partir d'un acide faible et d'une base faible. La forte dissociation de ces sels peut être illustrée par l'expérience suivante. Si on fait passer un courant électrique à travers des solutions d'acide acétique ou d'ammoniaque de même concentration, une ampoule électrique introduite dans le circuit donnera une lumière pâle. Mais si on mélange les deux solutions et si on plonge les électrodes dans le mélange obtenu, la lumière devient aussitôt très vive. L'élévation de la conductibilité électrique de la solution est due à la formation d'un sel qui se dissocie fortement:

$$CH_3COOH + NH_4OH = CH_3COONH_4 + H_2O$$

Ainsi les électrolytes forts comprennent les acides et les bases forts, ainsi que la majeure partie des sels solubles. Les électrolytes faibles comprennent les acides et les bases faibles, l'eau, ainsi que des sels tels que $Hg(CN)_2$, $HgCl_2$ et quelques autres substances.

§ 11. Constantes de dissociation des électrolytes faibles

Examinons le mécanisme de la dissociation des électrolytes faibles, de l'acide acétique, par exemple.

La dissociation est due à l'attraction des molécules d'acide acétique par les molécules d'eau voisines. On sait que la structure des molécules de H_2O est asymétrique (fig. 3). Il en résulte que les « centres de gravité » des charges électriques positives et négatives de la molécule de H_2O ne coïncident pas, mais se trouvent en deux points différents de l'espace. On appelle de telles molécules *molécules dipolaires* ou *dipôles*. Ces dipôles, malgré leur électroneutralité, peuvent exercer une action électrostatique sur les ions ou les dipôles

qui les entourent. Par exemple, ils doivent orienter leurs pôles négatifs vers les ions positifs (ou vers les pôles positifs des dipôles) et leurs pôles positifs vers les pôles négatifs. Du fait de cette *orientation* des dipôles d'eau, il se crée des forces électrostatiques qui tendent

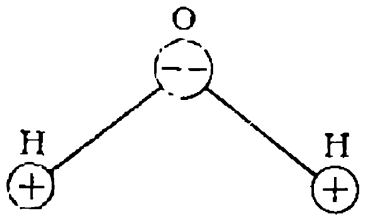


Fig. 3. Schéma de la structure de la molécule d'eau

à rompre la molécule d'électrolyte en ses ions constitutifs et affaiblissent fortement leur liaison. En conséquence, l'énergie du mouvement thermique des molécules est suffisante pour que la molécule subisse la dissociation.

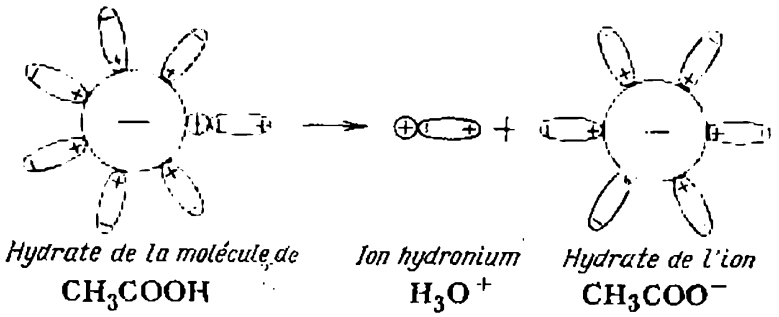


Fig. 4. Schéma de la dissociation électrolytique des molécules de CH_3COOH

La fig. 4 montre schématiquement la dissociation électrolytique des molécules CH_3COOH. Les ellipses représentent les dipôles d'eau, les petits cercles avec le signe plus les ions H^+ et les grands cercles avec le signe moins les ions CH_3COO^-. La réunion de ces deux derniers ions donne la molécule non dissociée d'acide acétique *.

Il résulte de ce qui vient d'être dit que *la dissociation a pour résultat non pas la formation d'ions proprement dite, mais l'union de ceux-ci avec*

—

* Cette interprétation du processus de dissociation de CH_3COOH, fondée sur les conceptions de la théorie de Kossel, est quelque peu simplifiée. Il est plus vraisemblable que les molécules d'acide acétique ne se composent pas des ions H^+ et CH_3COO^-, mais que ces derniers se forment sous l'action de l'attraction des dipôles d'eau, qui entraîne le passage de la liaison polaire H — O dans la molécule de CH_3COOH à l'état de liaison ionique; après quoi, le processus se déroule comme il est indiqué dans le texte. Voir pour plus de détails les manuels de chimie générale.

les molécules du solvant. Ces composés ont reçu le nom de *solvates* d'ions (ou ions solvatés); si le solvant est l'eau, on les appelle *hydrates* d'ions. Dans de nombreux cas, la formation de solvates ou d'hydrates est établie expérimentalement avec certitude. On a, par exemple, trouvé que l'ion libre H^+, c'est-à-dire le proton, ne peut exister en solution aqueuse, mais qu'il y forme, en s'unissant à une molécule d'eau, un hydrate appelé ion *hydronium*:

$$H^+ + H_2O = H_3O^+$$

La fig. 4 montre précisément la formation de cet ion dans la dissociation de CH_3COOH selon l'équation:

$$CH_3COOH + (n+1)H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + [CH_3COO \cdot nH_2O]^-$$

Ainsi, les propriétés acides ne sont pas le fait de l'ion H^+ *mais de son hydrate, l'ion hydronium* H_3O^+.

Toutefois, nous continuerons d'écrire dans les équations (pour les simplifier) l'ion H^+ au lieu de l'ion H_3O^+. De la même façon, nous ne ferons pas apparaître la présence de l'eau d'hydratation dans les formules de tous les autres ions, d'autant plus que sa quantité n'est pas connue avec précision et peut changer quand on modifie les conditions.

Ainsi, la dissolution ne peut pas être considérée comme un processus purement physique. Il se produit entre le soluté et le solvant une interaction chimique conduisant à la formation d'hydrates ou de solvates. Cette notion a été exprimée pour la première fois en 1887 par Mendéléev qui en a déduit sa *théorie de l'hydratation des solutions.*

Kabloukov formula ensuite l'hypothèse que, en cas de dissolution des électrolytes, les ions s'hydratent. Cette hypothèse fut confirmée par l'expérience. Ainsi, on réalisa l'union de la théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhenius et de la théorie des solutions de Mendéléev.

La dissociation en ions des molécules d'électrolytes faibles est un processus réversible: les solvates d'ions de charges opposées qui se sont formés éprouvent une attraction mutuelle et, quand ils s'entrechoquent au cours de leur déplacement, ils peuvent s'unir à nouveau pour former une molécule solvatée. Si on ne tient pas compte de l'eau d'hydratation, on peut présenter la dissociation de CH_3COOH d'une façon simplifiée:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

Comme tout processus réversible, la dissociation conduit à l'établissement d'un équilibre chimique et obéit à la loi d'action

de masse. Aussi peut-on écrire :

$$\frac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}=K$$

ou de façon générale

$$\frac{c_c\cdot c_a}{c_m}=K \qquad (1)$$

Dans cette équation, c_c et c_a représentent respectivement les concentrations correspondant au cation et à l'anion et c_m la concentration des molécules non dissociées de l'électrolyte considéré. La grandeur K est appelée *constante de dissociation* de l'électrolyte. *C'est la mesure de la tendance de l'électrolyte à se décomposer en ions.* L'équation montre que plus K est élevée, plus les concentrations ioniques c_c et c_a doivent être grandes, donc plus fortement l'électrolyte considéré doit être dissocié.

Il est facile de donner une autre forme à l'équation de la constante de dissociation si on considère que, dans le cas d'un électrolyte binaire, par exemple CH_3COOH, le nombre de molécules qui se dissocient en ions doit être égal au nombre d'ions H^+ et CH_3COO^- formés. Par conséquent, si la concentration de l'acide acétique vaut à c mole/l et son degré de dissociation à α, la quantité de moles de CH_3COOH dissociées par litre de solution sera égale à $c\alpha$ et

$$c_c=c_a=c\alpha$$

Nous obtiendrons la concentration des molécules d'acide acétique non dissociées en soustrayant le nombre de moles dissociées ($c\alpha$) de la concentration totale (c) :

$$c_m=c-c\alpha=c(1-\alpha)$$

Si on porte les valeurs de c_c, c_a et c_m dans l'équation (1), on obtiendra :

$$\frac{c\alpha\cdot c\alpha}{c(1-\alpha)}=K$$

ou

$$\frac{c\alpha^2}{1-\alpha}=K \qquad (2)$$

Sous cette forme, cette équation exprime la loi connue sous le nom de *loi de dilution.* Cette loi établit la relation entre le degré de dissociation d'un électrolyte faible et sa concentration. Si on prend un électrolyte suffisamment faible en solution pas trop diluée, son degré de dissociation est faible et la grandeur $(1-\alpha)$ diffère peu de l'unité.

Par conséquent, on peut écrire pour ce cas:

$$c\alpha^2 \approx K$$

et

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} \qquad (3)$$

L'expression obtenue montre que le degré de dissociation croît avec la dilution de la solution, c'est-à-dire avec la diminution de la valeur de c, ce qui est vérifié par l'expérience.

Il est facile de déterminer la constante de dissociation d'un électrolyte en mesurant expérimentalement son degré de dissociation α pour une concentration quelconque c et en substituant les valeurs obtenues dans l'équation (2).

Au *Tableau 4* on donne les résultats de détermination de ce genre pour l'acide acétique. Ce tableau montre que, bien que le degré de dissociation de CH_3COOH augmente avec la diminution de la concentration de l'acide, la constante de dissociation reste invariable dans les limites des erreurs d'expérience.

Tableau 4

Degré et constante de dissociation de l'acide acétique déterminés pour des solutions de différentes concentrations

Concentration de la solution en mole/l c	Degré de dissociation $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$	Constante de dissociation $\frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = K$
0,2	0,00954 (0,954 %)	$1,82 \cdot 10^{-5}$
0,1	0,0136 (1,36 %)	$1,86 \cdot 10^{-5}$
0,01	0,0419 (4,19 %)	$1,83 \cdot 10^{-5}$
0,005	0,0585 (5,85 %)	$1,82 \cdot 10^{-5}$

Le fait que la valeur de K *n'est pas fonction de la concentration de la solution est l'essentiel de la loi d'action de masse.* Les chiffres cités confirment la justesse de cette loi. On peut en même temps les considérer comme une confirmation expérimentale de la justesse de la théorie d'Arrhenius relative à l'existence d'un équilibre entre les ions et les molécules non dissociées dans les solutions d'électrolytes faibles, équilibre qui détermine le comportement de ces derniers.

Il faut noter que, dans les solutions des diacides et des polyacides, il existe plusieurs équilibres correspondant à leurs stades de dissociation et que chaque équilibre est caractérisé par sa constante propre. Ainsi pour l'acide sulfhydrique qui possède deux stades de dissociation:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

et

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{--}$$

nous avons * :

$$K_1 = \frac{[H^+]\cdot[HS^-]}{[H_2S]} = 5{,}7\cdot 10^{-8}$$

et

$$K_2 = \frac{[H^+]\cdot[S^{--}]}{[HS^-]} = 1{,}2\cdot 10^{-15}$$

Le *Tableau III* (v. *Appendice* p. 573) contient les valeurs numériques des constantes de dissociation de différents électrolytes faibles.

A partir des valeurs de K, il est facile de calculer le degré de dissociation et la concentration des ions dans les solutions de différents électrolytes faibles, comme dans les exemples ci-après.

Exemple 1. Calculer le degré de dissociation et la concentration des ions NH_4^+ et OH^- dans une solution 0,1 N de NH_4OH à 25°.

Solution. Le *Tableau III* (*Appendice* p. 573) nous indique que la constante de dissociation de NH_4OH à une température donnée est de $1{,}79\cdot 10^{-5}$. Comme l'équivalent-gramme de NH_4OH est égal à sa molécule-gramme, une solution 0,1 N de NH_4OH est en même temps 0,1 M. Si nous portons les valeurs indiquées de K et de c dans l'équation (3), nous obtenons:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{1{,}79\cdot 10^{-5}}{0{,}1}} \approx \sqrt{1{,}79\cdot 10^{-4}} \approx 1{,}34\cdot 10^{-2} \approx 1{,}34\ \%$$

Les concentrations des ions NH_4^+ et OH^- sont égales à $c_c = c_a = c\alpha$, c'est-à-dire

$$[NH_4^+] = [OH^-] = 0{,}1\cdot 1{,}34\cdot 10^{-2} = 1{,}34\cdot 10^{-3}\ \text{ion-g/l}$$

Exemple 2. Trouver la concentration des ions H^+ dans une solution 0,1 M de H_2S à 25°.

Solution. La plus grande partie des ions H^+ se forme en solution par suite de la dissociation de H_2S au premier stade:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

Le second stade de la dissociation se produit à un degré si minime qu'on peut le négliger sans commettre d'erreur notable. On peut donc partir de l'équation

$$\frac{[H^+]\cdot[HS^-]}{[H_2S]} = K_1 = 5{,}7\cdot 10^{-8}$$

En utilisant la valeur de K_1, on pourrait, comme dans l'exemple précédent, calculer d'abord α, puis $c\alpha$ qui vaut à la concentration de H^+.

Mais il est commode de calculer directement celle-ci à l'aide de la formule

$$c_c = c_a = c\alpha = c\cdot\sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{K\cdot c} \qquad (4)$$

En portant les valeurs de K et de c dans l'expression obtenue, nous avons:

$$[H^+] = \sqrt{5{,}7\cdot 10^{-8}\cdot 0{,}1} = \sqrt{57\cdot 10^{-10}} = 7{,}55\cdot 10^{-5}\ \text{ion-g/l}$$

* Les chiffres donnés correspondent à des mesures effectuées à la température de 25°.

§ 12. Déplacement des équilibres ioniques. Action des ions communs

En étudiant la loi d'action de masse, nous avons vu que l'équilibre chimique peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre en modifiant la concentration de l'une des substances participant à la réaction. On peut également réaliser un déplacement semblable dans le cas de la dissociation électrolytique.

Par exemple, si on ajoute à une solution d'acide acétique un sel quelconque de cet acide, on introduit avec ce sel un grand nombre d'ions CH_3COO^- *communs* (c'est-à-dire apparentés à l'un des ions de l'électrolyte considéré). Dans ces conditions, le numérateur de la fraction

$$\frac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

augmente fortement et la valeur de la fraction dépasse celle de la constante de dissociation ($K = 1{,}86\cdot10^{-5}$). L'équilibre rompu peut se rétablir par la recombinaison d'ions H^+ et CH_3COO^- en molécules de CH_3COOH non dissociées. Ainsi, *l'introduction dans la solution d'un électrolyte faible (dans ce cas* CH_3COOH) *d'un électrolyte fort quelconque possédant des ions communs avec l'électrolyte faible* (par exemple CH_3COONa ou CH_3COOK) *abaisse fortement le degré de dissociation de l'électrolyte faible.* La concentration des ions H^+ dans la solution d'acide acétique diminue donc fortement et *celui-ci se comporte en présence d'un de ses sels comme un acide beaucoup plus faible.* CH_3COOH réagit lentement sur le zinc métallique par exemple. Mais si on ajoute un peu de CH_3COONa ou CH_3COOK à la solution de CH_3COOH, le dégagement d'hydrogène cesse presque complètement.

De la même façon, il est facile d'abaisser la concentration des ions OH^- dans une solution de NH_4OH en lui ajoutant un ammoniacate quelconque, lequel fournit un nombre d'ions NH_4^+ de beaucoup supérieur à celui que contenait la solution d'ammoniaque.

Une expérience simple permet de se convaincre de l'exactitude de ce qui vient d'être dit. Ajoutons à une solution de NH_4OH une goutte de phénolphtaléine, indicateur qui prend dans les solutions basiques (c'est-à-dire en présence d'ions OH^-) une coloration rouge framboise. Après avoir mélangé la solution, conservons-en une partie comme témoin et ajoutons à l'autre quelques cristaux d'un sel d'ammonium, par exemple NH_4Cl, et agitons pour dissoudre le sel ajouté. La coloration de la solution s'affaiblit considérablement, ce qui indique que la concentration des ions OH^- y a fortement diminué.

On peut calculer, à l'aide de l'équation de la constante de dissociation, quelle variation de la concentration de tel ou tel ion (de l'ion OH^- par exemple) entraîne l'addition à une solution d'électrolyte faible d'une quantité déterminée d'électrolyte à ion commun. L'exemple suivant en est une illustration.

Exemple. De combien de fois diminue la concentration des ions OH^- dans une solution 0,1 N de NH_4OH si on y ajoute du NH_4Cl cristallisé jusqu'à la concentration 1 M.

Solution. Puisque, dans les calculs précédents (§ 11, exemple 1) on a trouvé que la concentration des ions OH^- dans une solution 0,1 N de NH_4OH est égale à $1{,}34 \cdot 10^{-3}$ ion-g/l, il ne reste ici à calculer que ce que deviendra cette concentration dans le mélange de NH_4OH et NH_4Cl. Appelons x cette concentration de OH^-.

La concentration des ions NH_4^+ dans le mélange considéré est la somme de deux grandeurs, à savoir x ion-g/l formés lors de la dissociation de NH_4OH et 1 ion-g/l formé lors de la dissociation de NH_4Cl (on peut considérer cette dissociation comme complète, puisqu'il s'agit d'un électrolyte fort, et chaque molécule de NH_4Cl dissociée donne 1 ion NH_4^+). Par conséquent,

$$[NH_4^+] = (1 + x) \text{ ion-g/l}$$

Nous trouvons la concentration des molécules de NH_4OH non dissociées en soustrayant de la concentration totale de NH_4OH la quantité de moles dissociées par litre, c'est-à-dire x; donc

$$[NH_4OH] = (0{,}1 - x) \text{ mole/l}$$

Si nous portons ces valeurs dans l'équation de la constante de dissociation de NH_4OH, nous obtenons :

$$\frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{(1 + x) \cdot x}{0{,}1 - x} = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$$

En transformant cette expression, nous obtenons une équation normale du second degré qui pourrait être résolue par la méthode traditionnelle.

Mais on peut simplifier le problème en notant que la valeur de x est très petite par rapport à 1 et à 0,1 et qu'on peut la négliger sans commettre d'erreur notable *. Si nous le faisons, nous obtenons :

$$\frac{1 \cdot x}{0{,}1} = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$$

d'où

$$x = 1{,}79 \cdot 10^{-6} \text{ ion-g/l}$$

Si nous comparons ce résultat à la valeur trouvée plus haut ($1{,}34 \cdot 10^{-3}$), nous voyons que l'addition de NH_4Cl à la solution a entraîné une diminution

* On ne peut négliger les faibles valeurs devant de beaucoup plus grandes que quand ces grandeurs s'additionnent ou se soustraient, mais non pas quand elles se multiplient ou se divisent.

de la concentration des ions OH^- de

$$\frac{1{,}34\cdot10^{-3}}{1{,}79\cdot10^{-6}} \approx 750 \text{ fois}^*$$

Il n'est donc pas étonnant que l'addition de NH_4Cl diminue fortement l'action basique de NH_4OH, ce que l'on peut constater expérimentalement.

La possibilité de diminuer très fortement la concentration de tel ou tel ion dans une solution en introduisant des électrolytes à ion commun est très amplement utilisée dans la pratique analytique.

On peut déplacer l'équilibre de dissociation d'un électrolyte faible non seulement en augmentant mais aussi en diminuant la concentration de l'un de ses ions dans la solution. Par exemple, si on recombine les ions OH^-, formés par dissociation de NH_4OH, en molécules de H_2O non dissociées par introduction dans la solution d'un acide quelconque, on diminue fortement par là même le numérateur de la fraction

$$\frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4OH]}$$

et sa valeur devient inférieure à K. Donc, le processus de dissociation des molécules de NH_4OH se renforce. En conséquence, les ions OH^- réapparaîtront dans la solution et le numérateur de la fraction recommencera à croître. Ainsi, les molécules non dissociées jouent en quelque sorte le rôle de réserve compensant par dissociation la dépense des ions dans la solution. On peut généraliser cette conclusion : *si on fait sortir de la sphère de la réaction l'une des substances qui se trouvent en équilibre chimique, on renforce le processus dont le résultat est la formation de cette substance.*

On a montré au § 2 que, puisque les réactions utilisées en chimie analytique s'effectuent entre ions, il est plus commode de les représenter sous forme d'équations ioniques. Etablissons une équation ionique pour la réaction considérée

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

Puisque NH_4OH et H_2O sont des électrolytes faibles, une très grande partie de ces sels se trouve dans la solution à l'état de molécules non dissociées. Au contraire, les équations des électrolytes forts HCl et NH_4Cl doivent être écrites sous forme ionique. Nous avons donc :

$$NH_4OH + H^+ + Cl^- = NH_4^+ + Cl^- + H_2O$$

et

$$NH_4OH + H^+ = NH_4^+ + H_2O$$

* Comme on le montrera au § 14, le calcul donné ici n'est pas exact à cause de la présence dans la solution d'un électrolyte fort (NH_4Cl) qui crée entre les ions d'importantes interactions électrostatiques dont nous n'avons pas tenu compte.

Ces équations permettent de voir que par suite de la réaction, les molécules non dissociées de NH_4OH disparaissent de la solution et les ions NH_4^+ s'y accumulent. De la même façon, la réaction entre CH_3COOH et NaOH peut être représentée sous la forme de l'équation

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

Ainsi, *pour établir les équations ioniques, il est nécessaire d'écrire sous forme ionique les formules de tous les électrolytes forts se trouvant dans la solution; les formules des électrolytes faibles, ainsi que celles des substances peu solubles formant des précipités et celles des substances se dégageant à l'état gazeux doivent être écrites sous forme moléculaire. On ne fait pas figurer dans les équations ioniques les ions qui ne subissent pas de transformations.*

§ 13. Etat des électrolytes forts en solution

Alors que la dissociation des électrolytes faibles conduit à un équilibre chimique et peut être caractérisée par une constante définie, l'expérience montre que la *dissociation des électrolytes forts n'obéit pas à la loi d'action de masse*. Cela veut dire que si on détermine les valeurs de α pour différentes concentrations d'un électrolyte fort quelconque et qu'on les porte dans l'équation

$$\frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = K$$

les valeurs de K obtenues ne sont pas constantes; elles varient selon les concentrations, comme on le voit au *Tableau 5* se rapportant aux solutions de KCl (comparer ce *Tableau* au *Tableau 4* qui concerne les solutions de CH_3COOH).

Tableau 5

Dissociation de KCl à 18 °C

Concentration en mole/l	Degré de dissociation α	Valeur de la constante de dissociation $\frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = K$
2	0,712	3,52
1	0,756	2,34
0,5	0,788	1,46
0,1	0,862	0,536
0,01	0,942	0,152

Les autres électrolytes forts présentent les mêmes variations de la valeur de K suivant les concentrations. Donc, contrairement aux électrolytes faibles, *les électrolytes forts n'ont pas de constante de dissociation.*

En contradiction avec la théorie classique de la dissociation électrolytique d'Arrhenius, le fait que les solutions d'électrolytes forts n'obéissent pas à la loi d'action de masse est resté longtemps sans explication satisfaisante. Il s'explique maintenant par la *théorie des électrolytes forts*, proposée en 1923 par Debye et Hückel. Un rôle important dans la vérification expérimentale et le développement de cette théorie a été joué par V. Sémentchenko, A. Brodski, V. Pleskov et d'autres. La complexité mathématique de la théorie des électrolytes forts ne permet d'en donner ici qu'une idée très générale.

D'après cette théorie, *les électrolytes forts, contrairement aux électrolytes faibles, sont entièrement dissociés en solution.* Le fait, en particulier, qu'à l'état solide, les électrolytes forts ont habituellement des réseaux cristallins ioniques et non moléculaires parle en faveur de cette hypothèse. Puisque les cristaux de KCl, par exemple, sont formés d'ions K^+ et Cl^- et non pas de molécules KCl, il est naturel de supposer que, par dissolution, on obtienne aussi des ions K^+ et Cl^- et non des molécules KCl. Mais s'il en est ainsi, une question se pose : pourquoi la mesure de la conductibilité électrique, de la pression osmotique, de l'abaissement du point de congélation ou de l'élévation de la température d'ébullition des solutions conduit-elle à la conclusion que les électrolytes forts ne seraient pas complètement dissociés ? La théorie considérée répond à cette question de la façon suivante.

Le degré de dissociation des électrolytes est ordinairement déterminé en mesurant la conductibilité équivalente de la solution. Mais cette dernière ne dépend pas seulement du degré de dissociation ; elle est fonction également de la vitesse de migration des ions. Toutes choses égales d'ailleurs, une quantité donnée d'ions transporte d'autant plus d'électricité que ces ions se déplacent plus rapidement. La théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhenius admet que la vitesse de migration des ions est constante et ne dépend pas de la concentration de la solution. Aussi la variation de la conductibilité équivalente de la solution γ avec la dilution est-elle rapportée, dans cette théorie, exclusivement à l'augmentation du degré de dissociation α de l'électrolyte (v. p. 51).

Il est cependant difficile d'admettre que la vitesse de déplacement des ions n'est pas fonction de la concentration de la solution d'électrolyte fort. La dissociation d'un électrolyte fort fournit un très grand nombre d'ions qui (surtout dans des solutions plus concentrées) se trouvent si proches les uns des autres que des forces d'attraction et de répulsion électrostatiques doivent agir entre eux. *L'action de ces forces entraîne la réduction de la vitesse de déplacement des ions, et ceci d'autant plus que les ions sont plus rapprochés les uns des autres, c'est-à-dire que la concentration de la solution est plus élevée.*

Effectivement, grâce à ces forces interioniques, chaque ion est entouré d'une *atmosphère ionique*, c'est-à-dire d'une couche sphérique d'ions de charges opposées. Quand aucune force électrostatique n'agit sur la solution de l'extérieur et qu'il ne se produit à l'intérieur ni diffusion ni réaction chimique, l'atmosphère ionique est parfaitement symétrique et les forces d'attraction agissant sur un ion donné s'équilibrent donc mutuellement. Au contraire, si on plonge dans la solution des électrodes reliées à une source de courant,

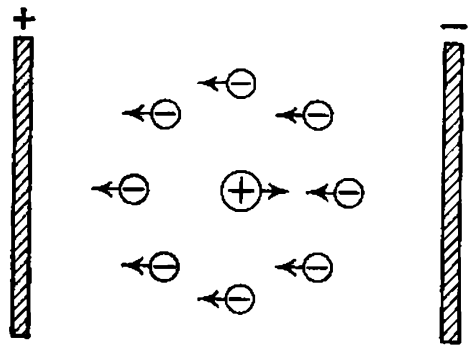


Fig. 5. Schéma du mouvement d'un ion et d'une atmosphère ionique lors d'électrolyse

la symétrie est constamment détruite, car l'ion et son atmosphère ionique se déplacent dans des directions opposées (fig. 5). Chaque atmosphère ionique tend à retenir évidemment l'ion s'éloignant d'elle et réduit par là même sa vitesse de déplacement. Tous les ions sont soumis à ce freinage électrostatique tout le long du chemin qui les conduit aux électrodes correspondantes. En effet, à mesure que chaque ion « s'arrache » à son atmosphère ionique, il tombe dans la sphère d'attraction d'autres ions, c'est-à-dire qu'il s'entoure d'une nouvelle atmosphère ionique, et ainsi de suite. Il est évident aussi que la diminution de la mobilité des ions doit être d'autant plus grande que l'atmosphère ionique est plus dense, c'est-à-dire que la concentration (et aussi les charges) des ions correspondants dans la solution est plus élevée.

Or, la variation de la conductibilité équivalente avec la dilution de la solution dépend, pour les électrolytes forts, non pas d'une augmentation du degré de dissociation de l'électrolyte, mais de l'accélération de la vitesse de migration de ses ions par suite de la raréfaction de l'atmosphère ionique et de la diminution des forces interioniques.

Ainsi, dans une solution d'électrolyte fort, le rapport $\frac{\gamma}{\gamma_\infty}$ ne peut servir à mesurer sa dissociation effective en ions, mais il caractérise l'action des forces interioniques sur l'aptitude des ions à transporter

l'électricité. Par conséquent, la valeur de α, calculée d'après la conductibilité électrique de la solution correspondante, représente pour les électrolytes forts non pas le degré réel de dissociation mais le *degré apparent*. Dans le cas considéré, la valeur de α montre que, par suite de l'action de freinage des forces interioniques, l'électrolyte en question conduit le courant comme si toutes ses molécules ne s'étaient pas dissociées en ions dans la solution (comme cela se produit en réalité), mais une partie d'entre elles égale à α. En utilisant d'autres méthodes de détermination de α on constate qu'elles donnent aussi le degré apparent de dissociation de l'électrolyte fort et non le degré réel.

Des recherches plus récentes ont montré que l'hypothèse d'une dissociation à 100 % des électrolytes forts n'était pas entièrement exacte. Certains faits indiquent que les solutions d'électrolytes forts contiennent aussi des molécules non dissociées. Toutefois, leur quantité est si minime (incomparablement plus petite que ne l'admettait la théorie d'Arrhenius) que cela n'a pratiquement aucune action sur les propriétés des solutions. Aussi, afin de simplifier les raisonnements, nous considérerons que la dissociation des électrolytes forts est de 100 %.

§ 14. Activité. Coefficient d'activité

Les forces interioniques qui abaissent la conductibilité électrique des solutions agissent également sur la valeur de la pression osmotique, sur la température de congélation et la température d'ébullition des solutions et sur l'aptitude des ions à réagir chimiquement.

Pour désigner cette aptitude, on emploie actuellement le terme d'« activité ». On appelle *activité* (*a*) *d'un ion la concentration apparente effective à laquelle il agit dans les réactions chimiques*. Par exemple, si l'activité des ions H^+ et Cl^- dans une solution 0,1 M de HCl est de 0,0814, cela signifie que ces ions agissent dans les réactions chimiques comme si leur concentration n'était pas 0,1 ion-/gl, mais 0,0814 ion-g/l *. *Le rapport de l'activité à la concentration réelle de l'ion qui correspond à la dissociation complète de l'électrolyte* (dans les cas des électrolytes forts) s'appelle *coefficient d'activité* (*f*). Ainsi, dans le cas considéré:

$$f=\frac{0,0814}{0,1}=0,814$$

* L'activité indiquée est l'activité moyenne des ions considérés. Elle est égale à

$$a=\sqrt{a_c \cdot a_a}$$

où a_c et a_a sont les activités respectives du cation et de l'anion.

Dans le cas général, si nous désignons l'activité par a, la concentration de l'ion par c, nous avons :

$$f = \frac{a}{c}$$

d'où

$$a = f \cdot c$$

L'activité d'un ion est donc égale au produit de sa concentration par le coefficient d'activité correspondant.

Comme il a déjà été dit, on calcule la concentration c pour les électrolytes forts en supposant qu'ils sont complètement dissociés dans la solution. En ce qui concerne le coefficient d'activité f, il sert, du point de vue de la théorie des électrolytes forts, à mesurer l'action des forces interioniques sur l'activité chimique de l'ion. Si $f < 1$, cela signifie que l'ion est gêné dans ses mouvements. Dans ce cas $a < c$, c'est-à-dire qu'à la concentration considérée (c ion-g/l) les ions agissent comme si leur concentration était plus faible (a ion-g/l). Si $f = 1$, $a = c$. Cela signifie que l'ion agit chimiquement en fonction de sa concentration dans la solution. Pour les électrolytes forts, cela ne se produit que dans des solutions extrêmement diluées ($\sim$0,0001 M) où la distance entre ions est si grande que les forces interioniques ne jouent pratiquement aucun rôle *. De la même façon, nous pouvons ne pas tenir compte des forces interioniques dans le cas de solutions d'électrolytes faibles pas trop concentrées, dans lesquelles seule une partie insignifiante des molécules sont dissociées en ions. Par conséquent, on peut admettre que, pour ces solutions, $f = 1$ et $a = c$.

Conformément à la théorie de l'activité, il faut remplacer dans l'équation de la loi d'action de masse les concentrations des ions par leurs activités. D'ailleurs, les coefficients d'activité ont été introduits initialement comme des facteurs empiriques permettant d'étendre la loi d'action de masse aux cas où elle ne s'appliquait pas sous sa forme habituelle. Leur signification physique n'était pas claire. Elle a été expliquée plus tard par la théorie des électrolytes forts qui a permis de calculer théoriquement les valeurs de f, ce qui est assez compliqué, car la formule qui sert à ce calcul contient trois constantes. Ce n'est que pour des solutions assez fortement diluées (pour des valeurs de μ ne dépassant pas 0,1) qu'elle prend

---

* Dans le cas de solutions concentrées d'électrolytes forts et pour des raisons qui ne peuvent être examinées ici, les coefficients d'activité peuvent prendre des valeurs supérieures à l'unité. Par exemple, pour des solutions 1 N et 3 N de HCl, les coefficients d'activité des ions sont respectivement 1,02 et 1,32.

une forme relativement simple*:

$$\log f = -0{,}5\, z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$$

où z est la charge de l'ion considéré et μ la « force ionique » de la solution (voir ci-après).

Les valeurs calculées théoriquement pour les solutions diluées d'électrolytes forts concordent de façon satisfaisante avec celles que l'on trouve expérimentalement, ce qui témoigne d'un grand succès de la théorie.

On a admis plus haut que $f = 1$ et $a = c$ pour les solutions diluées d'électrolytes faibles. C'est la raison pour laquelle les électrolytes faibles obéissent à la loi d'action de masse. Par contre, l'activité des ions des électrolytes forts diffère fortement de leur concentration, aussi la loi d'action de masse ne peut-elle pas leur être appliquée sous sa forme habituelle. De même elle ne peut être appliquée aux électrolytes faibles dans les cas où des électrolytes forts étrangers existent dans la solution **.

Il résulte de tout ce qui vient d'être dit que la valeur du coefficient d'activité dépend non seulement de la concentration de l'électrolyte considéré, mais aussi des concentrations de tous les autres électrolytes présents dans la solution. *La valeur du coefficient d'activité diminue avec l'augmentation de la force ionique de la solution, force qui est fonction des concentrations et des charges de tous les ions présents dans cette solution.*

On appelle force ionique μ d'une solution une grandeur qui détermine la tension du champ électrique existant dans la solution. Voici la formule pour la calculer:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \ldots + c_n z_n^2)$$

où $c_1, c_2, \ldots, c_n$ sont les concentrations molaires des divers ions en solution et $z_1, z_2, \ldots, z_n$ leurs charges.

---

* Pour des valeurs de μ inférieures à 0,005, la valeur de $1 + \sqrt{\mu}$ est très proche de l'unité et la formule encore plus simple:

$$\log f = -0{,}5\, z^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

** C'est ainsi que le calcul des concentrations des ions d'un électrolyte faible en présence d'un électrolyte fort à ion commun (exemple p. 60) ne peut donner de résultats exacts si on utilise la concentration des ions au lieu de leur activité. Une méthode de calcul plus exacte est examinée pour un cas analogue à la fin de ce paragraphe.

Ainsi, la force ionique d'une solution qui contient 0,1 M de l'acide chlorhydrique et 0,2 M du chlorure de calcium est

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}1 + 0{,}2 \cdot 2^2 + 0{,}5) = 0{,}7$$

où 0,1 est la concentration de H^+, 0,2 celle de Ca^{++} et 0,5 celle de Cl^-.

La valeur de la charge z pour H^+ et Cl^- est égale à 1 et pour Ca^{++} à -2.

L'expérience montre que dans des solutions suffisamment diluées et de la même force ionique les coefficients d'activité de la majorité des ions à même charge sont à peu près identiques. Dans la pratique on peut utiliser avec une précision suffisante les valeurs des coefficients d'activité données au *Tableau 6*.

Comme dans la pratique de l'analyse, on a généralement affaire à des solutions dans lesquelles figurent plusieurs sels ayant de fortes concentrations et qu'on ne connaît pas avec précision, il est souvent impossible de se servir des coefficients d'activité pour divers calculs. Aussi nous nous bornerons à montrer un ou deux exemples de leur emploi ; dans les autres cas, nous ferons les calculs en remplacant les activités par les concentrations des ions (calculées pour les électrolytes forts en supposant qu'ils sont complètement dissociés en solution). On peut parfaitement admettre cette simplification parce qu'en analyse qualitative, le but des calculs n'est généralement que d'illustrer telle ou telle notion théorique et une grande précision n'est pas nécessaire. Qualitativement, ces calculs simplifiés concordent bien avec l'expérience. Dans le cas où la concordance n'est pas bonne, on fera les réserves nécessaires.

Tableau 6

Valeurs des coefficients d'activité

Force ionique μ	Coefficient d'activité f — Ions			
	à une charge	à deux charges	à trois charges	à quatre charges
0,001	0,96	0,86	0,73	0,56
0,005	0,92	0,72	0,51	0,30
0,01	0,90	0,63	0,39	0,19
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01

Exemple. Calculons l'activité des ions hydrogène (a_{H^+}) dans une solution contenant 0,1 mole de CH_3COOH et 0,05 mole de CH_3COONa par litre.

Un électrolyte fort (CH_3COONa) existant dans la solution, l'équation de la constante de dissociation de l'acide acétique ne peut donner des résultats

exacts sous sa forme ordinaire:

$$\frac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}=K$$

car la valeur de K variera en fonction de la force ionique de la solution. Pour obtenir des résultats exacts, il faut remplacer les concentrations par les activités:

$$\frac{a_{H^+}\cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}}=K_a \qquad (1)$$

où K_a, que l'on appelle *constante de dissociation thermodynamique*, est égale à $1{,}86\cdot10^{-5}$ (à 25 °C). Contrairement à la constante de dissociation ordinaire K, la valeur de K_a reste invariable même en présence d'électrolytes forts.

Si nous résolvons l'équation (1) par rapport à a_{H^+}, nous obtenons:

$$a_{H^+}=K_a\cdot\frac{a_{CH_3COOH}}{a_{CH_3COO^-}}=K_a\cdot\frac{[CH_3COOH]\cdot f}{[CH_3COO^-]\cdot f_1}$$

On admet que le coefficient d'activité f des molécules de CH_3COOH non dissociées est égal à l'unité et leur concentration pratiquement égale à la concentration globale de l'acide acétique dans la solution, c'est-à-dire à 0,1 M. De même on peut considérer la concentration des anions CH_3COO^- comme égale à la concentration du sel (0,05 M), puisque l'acide acétique libre fournit très peu d'ions CH_3COO^-. Pour trouver le coefficient d'activité (f_1) de ces anions, il faut calculer la force ionique μ de la solution. Dans le calcul, on peut négliger la petite quantité d'ions H^+ et CH_3COO^- qui se forment par dissociation de CH_3COOH libre, et ne prendre en considération que la concentration des ions Na^+ et CH_3COO^- qui se forment par dissociation du sel. Comme les concentrations indiquées sont égales à la concentration globale du sel, c'est-à-dire à 0,05 ion-g/l, nous avons:

$$\mu=\frac{1}{2}(0{,}05\cdot1^2+0{,}05\cdot1^2)=0{,}05$$

On voit au *Tableau 6* que, pour la force ionique indiquée, le coefficient d'activité pour les ions à une charge est égal à 0,81. Donc,

$$a_{H^+}=1{,}86\cdot10^{-5}\cdot\frac{0{,}1}{0{,}05\cdot0{,}81}=4{,}6\cdot10^{-5}\text{ ion-g/l}$$

Ainsi, dans les réactions auxquelles participent des ions hydrogène, la solution considérée se comporte comme si sa concentration était égale à $4{,}6\times\times10^{-5}$ ion-g/l. Sa concentration réelle est un peu plus grande que la concentration indiquée; on peut la calculer facilement à l'aide de l'équation

$$a_{H^+}=[H^+]\cdot f$$

Etant donné que la force ionique de la solution est 0,05, la valeur de f, comme pour tous les autres ions à une charge, est 0,81. On peut donc écrire:

$$4{,}6\cdot10^{-5}=[H^+]\cdot0{,}81$$

d'où

$$[H^+]=\frac{4{,}6\cdot10^{-5}}{0{,}81}=5{,}7\cdot10^{-5}\text{ ion-g/l}$$

§ 15. Dissociation de l'eau. Indice d'hydrogène (pH)

Les réactions employées en chimie analytique se déroulent le plus souvent en solution aqueuse. Mais l'eau est un électrolyte faible qui se dissocie en ions, bien que de façon peu importante, suivant l'équation

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

La preuve en est que l'eau la plus pure, ne contenant aucun électrolyte dissous, manifeste une conductibilité électrique mesurable bien qu'extrêmement faible.

La valeur de cette conductibilité permet de calculer le degré de dissociation de l'eau. Cette valeur est minimale. Ainsi, à la température ambiante (22 °C), $1/_{10\,000\,000}$ mol-g ou $1 \cdot 10^{-7}$ mol-g de H_2O seulement est dissocié par litre. Etant donné que chaque molécule de H_2O dissociée donne un ion H^+ et un ion OH^-, les concentrations de ces ions dans l'eau pure sont les mêmes:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ ion-g/l} \quad (\text{à } 22°)$$

Comme pour les autres électrolytes faibles, le processus de dissociation des molécules d'eau en ions peut être caractérisé par la valeur de la constante de dissociation correspondante *. Cette dernière correspond à l'équation

$$\frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = K = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$$

Cette équation peut être simplifiée. Faisons passer la grandeur $[H_2O]$ dans le membre droit de l'équation

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K \cdot [H_2O]$$

Puisque l'eau se trouve presque exclusivement à l'état de molécules de H_2O non dissociées, les variations du degré de dissociation n'auront pratiquement aucune influence sur la valeur de la concentration. Aussi dans l'équation ci-dessus, nous pouvons considérer

---

* La valeur numérique de la constante de dissociation de l'eau peut être calculée de la façon suivante. Les concentrations des ions H^+ et OH^- dans l'eau à 22° sont égales à $1 \cdot 10^{-7}$ ion-g/l. Etant donné qu'à cette température un litre d'eau pèse 997,8 g et que sa masse moléculaire est égale à 18,02, un litre d'eau contient:

$$[H_2O] = \frac{997{,}8}{18{,}02} = 55{,}37 \text{ moles de } H_2O$$

D'où

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = \frac{1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7}}{55{,}37} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$$

la grandeur $[H_2O]$ comme pratiquement constante. De son côté, la valeur de K est également invariable. Donc, tout le membre droit de l'équation obtenue, et par là le produit $[H^+]\cdot[OH^-]$, est aussi constant. Cette constante s'appelle *produit ionique de l'eau* et est désignée par K_{H_2O}. Ainsi,

$$[H^+]\cdot[OH^-]=K_{H_2O}$$

A 22°, dans l'eau pure:

$$[H^+]=[OH^-]=1\cdot10^{-7}$$

donc à cette température:

$$K_{H_2O}=1\cdot10^{-7}\cdot1\cdot10^{-7}=1\cdot10^{-14}$$

La valeur de K_{H_2O} croît rapidement quand la température s'élève, comme le montre le *Tableau 7*.

Tableau 7

Produit ionique de l'eau (K_{H_2O}) à diverses températures

Température °C	K_{H_2O}	$[H^+]=[OH^-]$	Température °C	K_{H_2O}	$[H^+]=[OH^-]$
0	$0{,}13\cdot10^{-14}$	$0{,}36\cdot10^{-7}$	40	$3{,}8\cdot10^{-14}$	$1{,}95\cdot10^{-7}$
10	$0{,}36\cdot10^{-14}$	$0{,}59\cdot10^{-7}$	50	$5{,}6\cdot10^{-14}$	$2{,}4\cdot10^{-7}$
20	$0{,}86\cdot10^{-14}$	$0{,}93\cdot10^{-7}$	60	$12{,}6\cdot10^{-14}$	$3{,}5\cdot10^{-7}$
22	$1{,}00\cdot10^{-14}$	$1{,}00\cdot10^{-7}$	80	$34\cdot10^{-14}$	$5{,}8\cdot10^{-7}$
30	$1{,}89\cdot10^{-14}$	$1{,}37\cdot10^{-7}$	100	$74\cdot10^{-14}$	$8{,}6\cdot10^{-7}$

La signification de l'équation $[H^+]\cdot[OH^-]=K_{H_2O}$ consiste en ceci: *quelles que soient les variations de concentrations des ions* H^+ *ou* OH^-, *leur produit dans toute solution aqueuse conserve une valeur (approximativement) constante, égale à* $1\cdot10^{-14}$ *à la température ambiante* (22°) *.

Dans l'eau pure:

$$[H^+]=[OH^-]=1\cdot10^{-7} \quad (\text{à } 22°)$$

Ce sont également les concentrations de ces ions dans toute solution neutre.

* A strictement parler, ce n'est pas le produit des concentrations des ions H^+ et OH^- qui est constant, mais le produit de leurs activités. Etant donné que les molécules de H_2O se dissocient très peu, dans l'eau pure les activités sont pratiquement égales aux concentrations ($f=1$). Mais en présence d'autres électrolytes, les concentrations de H^+ et de OH^- diffèrent nettement de leurs activités. Toutefois, pour des raisons notées plus haut (v. p. 68), nous nous servirons de la valeur approchée du produit ionique de l'eau calculée à partir de l'équation déduite, et cela d'autant plus que, pour les buts qui nous intéressent, cette approximation est tout à fait suffisante.

Si, en ajoutant un acide quelconque à de l'eau pure, nous augmentons la concentration des ions H^+ et la rendons supérieure à $1 \cdot 10^{-7}$, la concentration des ions OH^- diminuera à peu près d'autant et deviendra inférieure à $1 \cdot 10^{-7}$. Donc, en solution acide:

$$[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}\ ;\ [OH^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ et } [H^+] > [OH^-]$$

et en solution alcaline:

$$[OH^-] > 1 \cdot 10^{-7}\ ;\ [H^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ et } [H^+] < [OH^-]$$

Ainsi *toute solution aqueuse, quelle que soit sa réaction, doit contenir aussi bien des ions* H^+ *que des ions* OH^-. Etant donné que leurs concentrations sont inversement proportionnelles comme le montre l'équation

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}$$

on peut caractériser quantitativement la réaction d'une solution quelconque en indiquant sa concentration en ions H^+. Il est plus commode d'utiliser au lieu de la concentration des ions H^+ son logarithme décimal négatif appelé *indice d'hydrogène* ou pH.

Ainsi *,

$$pH = -\log [H^+]$$

Il en résulte, par exemple, que pour

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l},\ pH = -(-4) = 4$$

De même, si

$$[H^+] = 5 \cdot 10^{-10} \text{ ion-g/l},\ pH = -\log 5 \cdot 10^{-10} = -(0{,}70 - 10) = 9{,}30\ ^{**}$$

Il est évident que la première solution (pH = 4) a une réaction acide car $[H^+]$ y est supérieur à $1 \cdot 10^{-7}$ ion-g/l. Par contre, la réaction de la seconde (pH = 9,30) est alcaline, puisque $[H^+]$ y est inférieur à $1 \cdot 10^{-7}$ ion-g/l.

Donc, dans les solutions acides pH < 7, dans les solutions alcalines pH > 7 et dans les solutions neutres pH = 7. On comprend non moins facilement que *l'acidité d'une solution croît lorsque le* pH *diminue, alors que l'alcalinité croît quand le* pH *augmente*. Par exemple, à pH = 2, la solution a une réaction plus acide qu'à pH = 4, puisque dans le premier cas la concentration des ions H^+ ($1 \cdot 10^{-2}$ ion-g/l) est cent fois plus grande que dans le deuxième ($1 \cdot 10^{-4}$ ion-g/l). Nous

---

* Plus exactement, le pH se définit comme le cologarithme de l'activité des ions H^+, c'est-à-dire que

$$pH = -\log a_{H^+}$$

** Dans les calculs de pH, on arrondit toujours les logarithmes à 0,01 près.

trouvons de même que pour un pH = 12, la solution est plus alcaline que pour un pH = 9 ; en effet, dans le premier cas, la concentration des ions OH^- est égale à

$$\frac{1\cdot10^{-14}}{[H^+]}=\frac{1\cdot10^{-14}}{1\cdot10^{-12}}=1\cdot10^{-2}\ \text{ion-g/l}$$

alors que dans le deuxième, elle est égale à

$$\frac{1\cdot10^{-14}}{1\cdot10^{-9}}=1\cdot10^{-5}\ \text{ion-g/l}$$

c'est-à-dire 1 000 fois plus faible.

Tout ce qui vient d'être dit peut être représenté par le schéma suivant* :

pH	0 1 2 3 4 5 6	7	8 9 10 11 12 13 14
réaction de la solution	acide ←	neutre	→ alcaline

Les valeurs extrêmes du pH indiquées sur ce schéma correspondent à la concentration des ions hydrogène dans une solution 1 N de HCl (pH $\approx$ 0) et dans une solution 1 N de NaOH (pH $\approx$ 14). Bien sûr, il peut y avoir des solutions plus acides avec pH $<$ 0, et des solutions plus alcalines avec pH $>$ 14. Toutefois, ces cas n'ont généralement aucun intérêt pratique.

Outre l'indice d'hydrogène, on emploie souvent l'*indice d'hydroxyle* ou pOH, défini par

$$pOH=-\log[OH^-]$$

Si on prend les logarithmes de l'équation

$$[H^+]\cdot[OH^-]=1\cdot10^{-14}$$

et qu'on change les signes des logarithmes obtenus, on trouve :

$$pH+pOH=14\ (\text{à } 22^\circ)$$

Pour la résolution des problèmes, il faut souvent passer de $[H^+]$ au pH et inversement. De même, il faut parfois calculer la valeur du pH de la solution d'un acide ou d'une base quelconque, etc. Examinons quelques exemples de calculs de ce genre.

Exemple 1. La concentration des ions H^+ d'une solution est égale à $5\cdot10^{-4}$. Calculer le pH et le pOH de la solution.

Solution. On a :

$$pH=-\log[H^+]=-\log 5\cdot10^{-4}=-(\log 5+\log 10^{-4})=-(0{,}70-4)=3{,}30$$

$$pOH=14-pH=14-3{,}30=10{,}70$$

Exemple 2. Faire le même calcul pour une solution dans laquelle $[H^+]$ est de $4{,}5\cdot10^{-11}$.

* Sur ce schéma, les flèches horizontales indiquent les directions dans lesquelles croissent l'acidité et l'alcalinité de la solution.

Solution. On a :

$$pH = -\log 4{,}5 \cdot 10^{-11} = -(0{,}65 - 11) = 10{,}35$$

$$pOH = 14 - 10{,}35 = 3{,}65$$

Exemple 3. Quelles sont les concentrations des ions H^+ et OH^- dans une solution à un pH = 4,87 ?

Solution.

$$\log [H^+] = -pH = -4{,}87 = \bar{5}{,}13$$

d'où

$$[H^+] = 1{,}35 \cdot 10^{-5}\ ;\ [OH^-] = \frac{10^{-14}}{1{,}35 \cdot 10^{-5}} = 7{,}41 \cdot 10^{-8}$$

Exemple 4. Quel est le pH d'une solution 0,003 N de HCl ?

Solution. On sait que HCl est pratiquement dissocié à 100 %. Chacune de ses molécules donne par dissociation un ion hydrogène, ainsi

$$[H^+] = 3 \cdot 10^{-3}$$

Donc,

$$pH = -\log 3 \cdot 10^{-3} = -(0{,}48 - 3) = 2{,}52$$

Exemple 5. Quel est le pH d'une solution 0,05 N de NaOH ?

Solution.

$$[OH^-] = 5 \cdot 10^{-2}$$

Donc,

$$pOH = -\log 5 \cdot 10^{-2} = -(0{,}70 - 2) = 1{,}30$$

$$pH = 14 - 1{,}30 = 12{,}70$$

Exemple 6. Etablir la formule permettant de calculer le pH d'une solution d'un monoacide (HA) et, à partir de cette formule, calculer le pH des solutions 0,1 M de l'acide formique HCOOH et du sulfure d'hydrogène H_2S.

Solution. L'équation de dissociation de l'acide HA

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

montre qu'il se forme des quantités égales d'ions H^+ et A^-. Leurs concentrations dans la solution sont donc les mêmes. Si la solution de l'acide n'est pas trop diluée, celui-ci est presque tout entier à l'état de molécules non dissociées. On peut donc admettre que $[HA] = c_{acide}$. On a:

$$K_{acide} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_{acide}}$$

D'où

$$[H^+] = \sqrt{K_{acide} \cdot c_{acide}} \qquad (1)$$

Pour passer de $[H^+]$ au pH, on prend les logarithmes de cette équation et en change les signes. On a alors :

$$-\log[H^+] = -\frac{1}{2} \log K_{acide} - \frac{1}{2} \log c_{acide}$$

Mais $-\log[H^+]$ est le pH de cette solution. De la même façon, on exprime $-\log K$ par le symbole pK qu'on appelle *constante d'acidité*. Si on applique

ces conventions, on obtient:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{acide} - \frac{1}{2} \log c_{acide} \qquad (2)$$

Utilisons l'équation obtenue pour calculer le pH d'une solution 0,1 N d'acide formique HCOOH ($K = 1,77 \cdot 10^{-4}$). Calculons à cet effet la valeur de pK:

$$pK_{HCOOH} = -\log 1,77 \cdot 10^{-4} = -(0,25 - 4) = 3,75$$

Donc,

$$pK = 1,87 - \frac{1}{2} \log 0,1 = 1,87 + 0,5 = 2,37$$

D'une façon analogue pour une solution 0,1 N d'acide acétique ($K = 1,86 \cdot 10^{-5}$), on obtient un pH = 2,86, etc.

Calculons maintenant le pH d'une solution saturée de H_2S (0,1 M). L'acide sulfhydrique se dissocie surtout suivant l'équation:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \qquad (K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8})$$

La deuxième étape de la dissociation se produit à un si faible degré qu'on peut la négliger dans le cas présent. Aussi peut-on utiliser pour calculer le pH la formule établie plus haut. En y portant les valeurs numériques de K et de c, on obtient:

$$pK_{H_2S} = -\log 5,7 \cdot 10^{-8} = -(0,76 - 8) = 7,24$$

$$pH = 3,62 - \frac{1}{2} \log 0,1 = 3,62 + 0,5 = 4,12$$

Exemple 7. Etablir la formule permettant de calculer le pH des solutions de bases faibles et l'utiliser pour calculer le pH d'une solution 0,1 N de NH_4OH ($K = 1,79 \cdot 10^{-5}$).

Solution. En partant de l'équation de la constante de dissociation d'une base faible et en conduisant le raisonnement d'une façon analogue à celui de l'exemple 6, on obtient la formule:

$$pOH = \frac{1}{2} pK_{base} - \frac{1}{2} \log c_{base}$$

d'où

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{base} + \frac{1}{2} \log c_{base} \qquad (3)$$

Pour une solution 0,1 N d'ammoniaque, on a:

$$pK_{NH_4OH} = -\log 1,79 \cdot 10^{-5} = -(0,25 - 5) = 4,75$$

$$pH = 14 - 2,37 + \frac{1}{2} \log 0,1 = 11,13$$

Dorénavant pour des calculs de ce genre, on pourra ne pas calculer la valeur de pK, mais la prendre dans *l'Appendice III* (v. p. 573).

§ 16. Systèmes tampons

Si on dissout dans un litre d'eau pure 0,01 mole de HCl, la concentration des ions H^+ dans la solution 0,01 N d'acide chlorhydrique obtenue sera de $1 \cdot 10^{-2}$ ion-g/l. Le pH de la solution diminuera par la dissolution de l'acide et passera de 7 à ~ 2.

De la même façon, il est facile de calculer (faites-le !) que la dissolution dans un litre d'eau de 0,01 mole de NaOH élève le pH de la solution de 7 à ~ 12. Ainsi, l'addition à l'eau pure de quantités relativement faibles d'acide ou de base entraîne une variation très forte du pH de la solution.

On observe des variations semblables de la valeur du pH d'une solution si on remplace l'eau pure par une solution de NaCl, KNO_3, $CaCl_2$, etc. On obtient aussi de très fortes variations de pH quand on ajoute de petites quantités d'acide ou de base à des solutions *fortement diluées* d'acides ou de bases. C'est ainsi que si on ajoute 0,01 mole de HCl à un litre d'une solution 10^{-5} M de HCl qui a un pH = 5, la concentration globale de l'acide dans la solution deviendra $10^{-5} + 10^{-2} \approx 10^{-2}$ M et le pH de la solution prendra la valeur 2, c'est-à-dire qu'il diminuera de 3 unités. Si on ajoute à un litre d'une solution 10^{-5} M de HCl 0,01 mole de NaOH, la concentration de celle-ci dans la solution sera * de $10^{-2} - 10^{-5} \approx \approx 10^{-2}$ M. Le pOH de cette solution sera donc égal à 2 et le pH à 12. Cela signifie que, dans ce cas, l'addition de soude caustique a fait varier le pH de la solution de 7 unités.

Le pH varie tout autrement si on ajoute de petites quantités d'acide ou de base à un mélange d'un acide faible avec un de ses sels. En effet, si à un litre d'un mélange contenant CH_3COOH et CH_3COONa à des concentrations 0,1 M, on ajoute 0,01 mole de HCl, on ne peut plus provoquer une aussi grande augmentation des ions H^+ dans la solution, puisque, contrairement à ce qui se passait dans les cas examinés jusqu'ici, ces ions ne resteront pas libres, mais presque tous seront fixés par les ions CH_3COO^- du sel pour former des molécules non dissociées CH_3COOH. Aussi le pH de la solution varie-t-il, mais relativement très peu. Les calculs correspondants (v. exemple 1 p. 79) montrent que le pH diminue de 4,73 à 4,64, c'est-à-dire de 0,09, alors que dans le cas de l'eau pure, cette diminution atteint le chiffre énorme : 5 unités.

Si on ajoute à un litre de mélange considéré 0,01 mole d'une base forte quelconque, les ions OH^- seront aussitôt fixés par les ions H^+

---

* 10^{-5} mole de HCl sera neutralisée par 10^{-5} mole de NaOH. Par conséquent, pour trouver la concentration de l'excès de base restant dans la solution, il faut soustraire de sa quantité totale (10^{-2} mole) la quantité employée pour la neutralisation (10^{-5} mole).

de l'acide acétique. Mais la concentration de ces derniers ne va pas non plus varier notablement, car leur déficit dans la solution sera compensé par une nouvelle dissociation de CH_3COOH ; ainsi, dans ce cas également, la variation de pH de la solution est faible (de 4,73 à 4,82).

Supposons enfin qu'on dilue la solution de CH_3COOH à 100 fois son volume par exemple. Il semblerait que, par suite de la forte diminution de la concentration d'acide acétique, la concentration des ions H^+ doive aussi se réduire fortement. Mais il ne faut pas oublier qu'avec la dilution de la solution, le degré de dissociation de CH_3COOH augmente à peu près autant du fait que la concentration de CH_3COONa, inhibant par ses ions communs (CH_3COO^-) la dissociation de CH_3COOH, diminue de 100 fois.

Par conséquent, *la présence dans une solution d'un mélange d'un acide faible et de son sel équilibre en quelque sorte la concentration des ions* H^+, *en réduisant l'action de tous les facteurs possibles de variation de* pH *de la solution.* Ces mélanges ont reçu le nom de *solutions tampons* ou de *mélanges tampons.*

Les mélanges de bases faibles et de leurs sels (NH_4OH et NH_4Cl par exemple) appartiennent aussi aux systèmes tampons, de même que les mélanges de sels acides de basicité différente. C'est le cas de $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$; $NaHCO_3 + Na_2CO_3$, etc.

Enfin, les solutions d'acides et de bases forts exercent un effet tampon si leur concentration est assez élevée. Naturellement, le mécanisme de l'effet tampon est dans ce cas tout autre que dans les cas examinés plus haut. Il se passe ceci que, aux fortes concentrations d'acide ou de base dans la solution, il faut ajouter des quantités relativement grandes d'acide ou de base pour obtenir une variation sensible du pH de la solution. L'addition de petites quantités d'acide ou de base ne change pratiquement pas la valeur du pH. C'est ainsi que si on ajoute à un litre de solution 0,1 M de HCl 0,01 mole de NaOH, on diminue la concentration des ions H^+ qui devient 0,1 — — 0,01 = 0,09 ion-g/l. Le pH de la solution passe donc de 1 à 1,05, c'est-à-dire qu'il n'augmente que de 0,05 unité.

Les mélanges tampons jouent un rôle important dans la vie des organismes en assurant la constance du pH du sang, de la lymphe, etc.

On recourt aux systèmes tampons dans tous les cas où il faut effectuer une opération analytique (la séparation des ions par exemple) avec une concentration des ions H^+ déterminée et variant le moins possible. Ainsi, pour séparer les ions Ba^{++} des ions Sr^{++} à l'état de chromate, il est important d'avoir un pH déterminé et voisin de 5, car si l'acidité est plus élevée, Ba^{++} ne précipite pas complètement et si l'acidité est moindre, l'ion Sr^{++} précipite simultanément. Pour éviter ces complications, on effectue la précipitation de Ba^{++}

à partir d'une solution acétique contenant de l'acétate de sodium, c'est-à-dire qu'on emploie le mélange tampon CH_3COOH + + CH_3COONa qui maintient le pH déterminé de la solution. De la même façon, pour la précipitation des cations du IIème groupe par le carbonate d'ammonium et pour celle de Mg^{++} par le phosphate de sodium, on utilise le tampon NH_4OH + NH_4Cl, ce qui donne le pH $\approx$ 8-9, pH auquel l'hydroxyde de magnésium ne précipite pas.

On ne sert aussi de mélanges tampons pour déterminer expérimentalement le pH des solutions. Nous n'avons pas la possibilité d'étudier plus longuement cette question ; observons seulement que la mesure du pH des solutions a une très grande importance étant donné que la marche de divers processus chimiques, biologiques, technologiques dépend très fortement de la concentration des ions H^+ dans les solutions.

Il n'est pas difficile de calculer théoriquement la valeur du pH d'un mélange tampon quelconque.

1. *Mélanges des acides faibles et de leurs sels.* Nous avons un mélange de l'acide faible CH_3COOH et de son sel CH_3COONa. Déterminons la valeur de $[H^+]$ à partir de l'équation de la constante de dissociation de l'acide acétique :

$$[H^+] = K \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Mais CH_3COOH est un acide faible ; il est présent dans la solution presque exclusivement sous forme de molécules non dissociées. Aussi la concentration de ces dernières peut-elle être considérée comme égale à la concentration totale de l'acide dans la solution, c'est-à-dire

$$[CH_3COOH] \approx c_{acide}$$

Au contraire, le sel CH_3COONa est entièrement dissocié, en conséquence, la quasi-totalité des anions CH_3COO^- présents dans la solution proviennent de la dissociation de ce sel. Puisque chaque molécule dissociée du sel donne un ion CH_3COO^-, on a évidemment :

$$[CH_3COO^-] \approx c_{sel}$$

On déduit de l'équation établie plus haut :

$$[H^+] = K \cdot \frac{c_{acide}}{c_{sel}}$$

Prenons les logarithmes de l'équation (1) et changeons-en les signes. Nous obtenons :

$$-\log [H^+] = -\log K - \log \frac{c_{acide}}{c_{sel}}$$

ou

$$pH = pK - \log \frac{c_{acide}}{c_{sel}} \qquad (2)$$

expression dans laquelle pK = — log K est la constante d'acidité (v.p. 74).

2. *Mélanges des bases faibles et de leurs sels.* Nous avons par exemple $NH_4OH + NH_4Cl$. Dans ce cas, l'équation de la constante de dissociation de NH_4OH nous donne:

$$[OH^-] = K \cdot \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} = K \cdot \frac{c_{base}}{c_{sel}}$$

D'où

$$pOH = pK - \log \frac{c_{base}}{c_{sel}}$$

Mais on a montré au § 15 que pH + pOH = 14. Donc,

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK + \log \frac{c_{base}}{c_{sel}} \qquad (3)$$

Exemple 1. Calculer le pH du mélange tampon $CH_3COOH + CH_3COONa$ équimoléculaire 0,1 M. Montrer comment varie ce pH si on ajoute à un litre de mélange: a) 0,01 mole de HCl; b) 0,01 mole de NaOH ; c) si on dilue le mélange à 100 fois son volume avec de l'eau.

Solution. Etant donné que pour l'acide acétique pK = 4,73 (v. *Appendice III*), nous avons:

$$pH = 4{,}73 - \log \frac{0{,}1}{0{,}1} = 4{,}73$$

Si on ajoute à un litre de ce mélange 0,01 mole de HCl, 0,01 mole de CH_3COONa se transforme en la même quantité de CH_3COOH. Donc,

$$pH = 4{,}73 - \log \frac{0{,}11}{0{,}09} = 4{,}64$$

De la même façon, si on ajoute à un litre de solution 0,01 mole de NaOH, une quantité égale de moles de CH_3COOH est transformée en CH_3COONa et nous avons:

$$pH = 4{,}73 - \log \frac{0{,}09}{0{,}11} = 4{,}82$$

Enfin, si on dilue la solution à 100 fois son volume:

$$pH = 4{,}73 - \log \frac{0{,}001}{0{,}001} = 4{,}73$$

Ainsi, les calculs effectués à l'aide de la formule (2) confirment ce qui a été dit plus haut sur la faculté des tampons de maintenir le pH pratiquement

constant lorsqu'on leur ajoute de petites quantités d'acides ou de bases, ainsi que quand on dilue la solution *.

Exemple 2. Quel est le pH d'un mélange tampon $NH_4OH + NH_4Cl$ équimoléculaire 0,1 M. Comment varie le pH a) si on ajoute à un litre de mélange 0,01 mole de HCl; b) si on ajoute à un litre de mélange 0,01 mole de NaOH; c) si on dilue le mélange à 10 fois son volume.

Solution. En raisonnant comme ci-dessus, nous avons:

$$pH = 14 - 4{,}75 + \log \frac{0{,}1}{0{,}1} = 9{,}25$$

Si on ajoute 0,01 mole de HCl, la valeur de c_{base} tombe à 0,09 M et la valeur de c_{sel} augmente jusqu'à 0,11 M. Donc,

$$pH = 14 - 4{,}75 + \log \frac{0{,}09}{0{,}11} = 9{,}16$$

Si on ajoute 0,01 mole de NaOH à un litre de mélange, on obtient:

$$pH = 14 - 4{,}75 + \log \frac{0{,}11}{0{,}09} = 9{,}34$$

Enfin, si on dilue la solution à 10 fois son volume, on a **:

$$pH = 14 - 4{,}75 + \log \frac{0{,}01}{0{,}01} = 9{,}25$$

Exemple 3. Trouver comment varie le pH du mélange $CH_3COOH + CH_3COONa$ quand on augmente de 10 fois: a) la concentration de CH_3COOH; b) la concentration de CH_3COONa.

Solution. Nous avons vu par l'exemple qu'aux concentrations égales le pH du mélange est égal au pK de l'acide, c'est-à-dire à 4,73. Admettons maintenant que la concentration de CH_3COOH dans le mélange est augmen-

---

* Conformément à ce qui a été dit p. 72, pour obtenir un calcul plus précis du pH des tampons, il faut partir de la formule

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log [H^+] \cdot f_{H^+}$$

On a démontré au § 14 comment se calcule l'activité des ions dans un mélange d'un acide faible et de son sel (exemple p. 68). Ayant trouvé a_{H^+}, on part de cette valeur pour déterminer le pH par la méthode habituelle. Par exemple, on a trouvé que l'activité des ions hydrogène dans une solution contenant 0,1 mole de CH_3COOH et 0,05 mole de CH_3COONa par litre est égale à $4{,}3 \cdot 10^{-5}$. Donc,

$$pH = -\log 4{,}3 \cdot 10^{-5} = -(0{,}63 - 5) = 4{,}37$$

Si on avait calculé le pH selon l'équation approchée (2), on aurait obtenu 4,43.

** Comme le montrent les exemples 1 et 2, la valeur du pH des systèmes tampons ne semblerait pas devoir varier avec la dilution de la solution. En réalité, elle varie un peu, en raison des variations des coefficients d'activité des ions dues à la diminution de la force ionique quand on dilue la solution. Si on tient compte des coefficients d'activité, il est facile de trouver la variation de pH en cas de dilution. Ainsi, dans l'exemple 2, le pH augmente à peu près de 0,07 unité.

tée de 10 fois, soit 1 M. Alors

$$pH = 4{,}73 - \log \frac{1}{0{,}1} = 4{,}73 - \log 10 = 4{,}73 - 1 = 3{,}73$$

Si nous augmentons de 10 fois la concentration du sel, nous obtenons:

$$pH = 4{,}73 - \log \frac{0{,}1}{1} = 4{,}73 + 1 = 5{,}73$$

Dans le cas du mélange $NH_4OH + NH_4Cl$, il est également facile de trouver qu'une augmentation de 10 fois de la concentration de NH_4OH augmente le pH d'une unité, alors que l'élévation de 10 fois de la concentration de NH_4Cl entraîne une diminution du pH d'une unité.

L'aptitude des tampons à maintenir le pH pratiquement constant vient de ce que leurs composants fixent les ions H^+ ou OH^- des acides ou des bases que l'on introduit dans la solution (ou qui se forment au cours de la réaction). Bien entendu, cette aptitude n'est pas illimitée et ses limites sont fonction des concentrations des composants du tampon. Par exemple, si on ajoute à un litre d'un tampon ammoniacal 0,1 N (c'est-à-dire d'un mélange contenant NH_4OH et NH_4Cl à des concentrations égales 0,1 N) plus de 0,1 mole de HCl ou de NaOH, il se produit une très forte variation du pH de la solution, puisque les quantités de NH_4OH ou de NH_4Cl qui s'y trouvent ne suffisent pas à fixer les ions H^+ ou OH^-. Il reste dans la solution un excès d'acide fort ou de base forte qu'on a ajouté, ce qui entraîne une grande variation du pH de la solution.

Le calcul effectué à partir de la formule 3 (p. 79) et l'expérience montrent que des variations assez importantes de pH commencent longtemps avant que le composant correspondant soit entièrement dépensé dans la réaction (*Tableau 8*).

Tableau 8

Variation du pH des tampons ammoniacaux par addition de base ou d'acide

Addition de NaOH mole/l	Valeur du pH		Addition de HCl mole/l	Valeur du pH	
	Mélange tampon 0,1 N	Mélange tampon 1 N		Mélange tampon 0,1 N	Mélange tampon 1 N
—	9,25	9,25	—	9,25	9,25
0,01	9,34	9,26	0,01	9,16	9,24
0,02	9,42	9,27	0,02	9,08	9,23
0,05	9,73	9,29	0,05	8,77	9,21
0,10	11,13	9,34	0,10	5,13	9,16
0,50	13,60	9,73	0,50	0,40	8,77
1,00	13,95	11,13	1,00	0,05	5,13

Le *Tableau 8* permet de tirer les conclusions suivantes qui sont d'une extrême importance pour l'analyse.

1. Tout système tampon maintient pratiquement le pH à une valeur constante seulement jusqu'à addition d'une quantité déterminée d'acide ou de base, c'est-à-dire qu'il possède une *capacité*

tampon déterminée. C'est ainsi que pour maintenir un pH constant avec une précision de 0,5 unité, on ne peut, dans le cas d'un tampon 0,1 N, ajouter à la solution plus de 0,05 mole d'acide ou de base par litre de solution.

2. La capacité tampon d'une solution est d'autant plus élevée que la concentration des composants du mélange est plus grande. La comparaison des chiffres se rapportant aux deux mélanges tampons montre que le mélange tampon ammoniacal 1 N maintient beaucoup mieux le pH constant que le mélange 0,1 N. Par exemple, on n'observe dans le cas du mélange 1 N une variation de pH de ~0,5 unité que par une addition de 0,5 mole de HCl ou de NaOH par litre de solution; mais l'addition de 0,05 mole de ces substances ne modifie le pH que de 0,03 unité, alors que pour un mélange tampon 0,1 N, cette variation est de 0,48 unité.

3. A mesure qu'on ajoute un acide ou une base au tampon la stabilité d'une solution quant à ses variations de pH diminue progressivement.

Ainsi, la variation de pH due à l'addition de 0,01 mole de NaOH ou de HCl à un litre de tampon 0,1 N est (en moyenne) de

0,09	unité	pH	dans	l'intervalle	de	0,00	à	0,02 mole
0,10	»	»	»	»	»	0,02	»	0,05 »
0,28	»	»	»	»	»	0,05	»	0,10 »

En utilisant les mélanges tampons, il faut tenir compte de leur capacité tampon. Ainsi, si on veut effectuer une réaction quelconque qui s'accompagne d'une accumulation d'ions H^+ dans la solution et qu'on ait besoin que lepH de celle-ci reste constant à une valeur déterminée, il ne suffit pas d'ajouter à la solution un tampon ayant le pH voulu. Il faut également s'arranger pour que sa capacité tampon soit suffisamment élevée, car ce n'est que dans ce cas que le pH de la solution reste pratiquement constant. En d'autres termes, il faut que les composants du tampon soient présents dans la solution à des concentrations convenables et suffisamment élevées.

Les tampons sont largement employés dans la pratique de l'analyse lors de la réalisation de différentes réactions.

Les solutions tampons les plus utilisées en analyse qualitative sont les suivantes:

Tampon	Composition	pH*
Formique	Acide formique HCOOH et formiate de sodium HCOONa	3,7
Benzoïque	Acide benzoïque C_6H_5COOH et benzoate de sodium C_6H_5COONa	4,2
Acétique	Acide acétique CH_3COOH et acétate de sodium CH_3COONa	4,7
Phosphate	Phosphate monosodique NaH_2PO_4 et phosphate disodique Na_2HPO_4	6,8
Ammoniacal	Ammoniaque NH_4OH et chlorure d'ammonium NH_4Cl	9,2

* Les valeurs du pH se rapportent aux cas où les concentrations des deux constituants du mélange tampon sont les mêmes.

En modifiant la concentration des composants du tampon, on peut, conformément aux équations (2) et (3) (p. 79), faire varier également la valeur du pH. Pour que la capacité tampon ne varie pas trop fortement, c'est-à-dire pour que l'action tampon soit assez efficace, la concentration de l'un des composants ne doit pas dépasser celle de l'autre de plus de 10 fois. Mais puisque lorsqu'on fait varier 10 fois la concentration d'un des composants, la valeur du pH varie d'une unité (v. exemple 3, p. 80), il est clair que la zone d'efficacité d'un mélange tampon s'étend autour des valeurs du pH indiquées plus haut de plus ou moins unité. C'est ainsi qu'on peut préparer différents tampons $NH_4OH + NH_4Cl$ maintenant la valeur du pH dans des limites comprises entre 8,2 (lorsqu'il y a 10 fois plus de NH_4Cl que de NH_4OH) et 10,2 (lorsqu'il y a 10 fois plus de NH_4OH que de NH_4Cl).

La zone d'efficacité du tampon acétique est comprise dans les limites de pH 3,7 et 5,7.

§ 17. Détermination du pH du milieu en analyse qualitative

La valeur du pH du milieu ayant une grande importance pour la majorité des réactions analytiques, il y a souvent lieu de la déterminer pratiquement au cours de l'analyse. Il existe différentes méthodes de détermination du pH. Les plus précises sont assez compliquées et exigent un appareillage spécial; elles ne conviennent guère à l'analyse qualitative où la précision nécessaire est de l'ordre d'une unité de pH et peut même être moins grande encore. Aussi utilise-t-on exclusivement la méthode colorimétrique, fondée sur l'emploi des réactifs qui virent en fonction de la concentration en ions hydrogène. On appelle ces réactifs (le tournesol, par exemple) *indicateurs de* pH. Ce sont des acides ou des bases organiques faibles dont les molécules non dissociées ont une couleur différente de celle de leurs ions *. Le tournesol contient de l'acide azolitmique dont les molécules non dissociées sont rouges et les anions bleus.

Si on convient de désigner un indicateur acide faible par le symbole HInd et ses anions par Ind^-, la dissociation du tournesol en solution peut être représentée par le schéma suivant:

$$\underset{\text{rouge}}{HInd} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{bleu}}{Ind^-}$$

En solution dans l'eau (ou dans toute autre solution neutre), les molécules de HInd de tournesol, en présence des anions Ind^-, donneront à la solution une coloration intermédiaire, c'est-à-dire violette. Si on ajoute à cette solution un peu d'un acide quelconque, l'équilibre

* Cela provient du fait qu'ils ont des structures différentes.

se déplacera vers la gauche. En d'autres termes, les ions H^+ introduits avec l'acide fixeront la quasi-totalité des ions Ind^- présents dans la solution en formant des molécules non dissociées de HInd et la solution se colorera en rouge. Si on ajoute une base à une solution neutre de tournesol, ses ions OH^- fixeront les ions H^+ de l'indicateur avec formation de molécules non dissociées de H_2O. De ce fait, l'équilibre de dissociation de l'indicateur se déplacera vers la droite, c'est-à-dire dans la direction de l'accumulation d'ions Ind^-, et la solution prendra une teinte bleue.

Le changement de coloration (ou virage) des autres indicateurs s'explique d'une façon analogue. Par exemple, pour la phénolphtaléine, les molécules non dissociées sont incolores et les anions rouges:

$$\underset{\text{incolore}}{HInd} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{rouge}}{Ind^-}$$

La phénolphtaléine doit donc être rouge au contact des bases et incolore au contact des acides.

L'addition d'un acide ou d'une base à une solution modifie évidemment la valeur du pH de la solution, ce qui entraîne le virage des indicateurs considérés. On a établi que ces virages se produisent à l'intérieur d'un intervalle de valeurs du pH qui est caractéristique de l'indicateur considéré que l'on appelle *zone de virage* de l'indicateur. Ainsi, le tournesol est rouge pour toutes les valeurs du pH inférieures à 5. Si le pH est supérieur à 5, la coloration varie nettement pour devenir bleu vif à pH = 8. Pour un pH supérieur à 8, la coloration reste du même bleu que pour le pH = 8.

Le domaine de pH de 5 à 8 est la zone de virage du tournesol. La zone de virage des autres indicateurs correspond à d'autres valeurs du pH *. Par exemple, la zone de virage de la phénolphtaléine correspond au domaine de pH de 8 à 10; pour pH $\leqslant$ 8, cet indicateur est incolore; pour pH $\geqslant$ 10, la solution est intensément colorée en rouge; à l'intérieur de cette zone, on observe un rougissement progressif de la solution initialement incolore, qui atteint son intensité maximum à pH = 10.

Le procédé le plus simple pour déterminer la réaction d'une solution est l'essai au moyen d'une solution de tournesol ou d'un papier tournesol. Ce dernier est une bande de papier-filtre, imprégné d'une solution de tournesol colorée par addition d'une très faible quantité d'acide (« papier tournesol rouge ») ou de base (« papier tournesol bleu ») et séché. Si un papier tournesol bleu rougit quand on y dépose une goutte de solution étudiée, la réaction de cette solution est acide (pH $\leqslant$ 5). Le bleuissement du papier tournesol

* Cela provient des différences entre les constantes de dissociation des acides ou bases faibles qui servent d'indicateurs.

rouge sous l'effet d'une goutte de solution étudiée indique que celle-ci a une réaction basique (pH $\geqslant$ 8). Si le papier tournesol ne change de couleur sous l'action de la solution, on estime que celle-ci est neutre (pH $\approx$ 7).

Cette détermination de la réaction de la solution est parfois suffisante. Mais dans une série de cas, il est très important d'obtenir une valeur plus précise du pH de la solution, ce qui est réalisé par l'emploi de plusieurs indicateurs dont les zones de virage correspondent à différentes valeurs du pH.

Outre le tournesol, on utilise les indicateurs colorés suivants pour déterminer le pH :

Bleu de thymol	(pH = 1,2 à 2,8 ; rouge → jaune)
Bleu de thymol	(pH = 8,0 à 9,6 ; jaune → bleu) *
Méthylorange ou hélianthine	(pH = 3,1 à 4,4 ; rose → orangé) **
Rouge de méthyle	(pH = 4,4 à 6,2 ; rouge → jaune)
Rouge de phénol	(pH = 6,8 à 8,0 ; jaune → rouge)
Phénolphtaléine	(pH = 8,0 à 10,0 ; incolore → rouge)
Violet de méthyle	(pH = 0 à 2 ; vert → violet ; pH = 1 → bleu)
Thymolphtaléine	(pH = 9,3 à 10,5 ; incolore → bleu)

En comparant l'action de la solution étudiée sur différents indicateurs (ou papiers imprégnés de leur solution), il n'est pas difficile de déterminer approximativement (avec une précision suffisante pour l'analyse qualitative) le pH de la solution en question.

Supposons par exemple que, en mélangeant successivement dans un creux de la plaque à godets une goutte de solution étudiée avec des gouttes de solutions d'indicateurs, nous obtenons les colorations suivantes :

Indicateur	Couleur
Bleu de thymol . .	jaune
Hélianthine	orangé (ou jaune)
Rouge de méthyle	jaune
Rouge de phénol . .	jaune
Phénolphtaléine . .	incolore

La coloration jaune du bleu de thymol indique que le pH de la solution se trouve entre 2,8 et 8,0. L'absence de coloration de la phénolphtaléine confirme que la valeur du pH ne dépasse pas 8,0. La

* Le bleu de thymol présente deux zones de virage. A pH 1,2 sa couleur est rouge, si le pH s'élève jusqu'à 2,8, il vire au jaune et reste jaune à pH 8,0. Une nouvelle augmentation du pH le fait bleuir progressivement et il reste bleu à partir de pH 9,6.

** Pour de faibles concentrations de l'indicateur, la coloration de l'hélianthine à pH $\geqslant$ 4,4 est jaune.

couleur orangée de l'hélianthine montre que pH $\geqslant$ 4,4 et la teinte jaune du rouge de méthyle indique que pH $\geqslant$ 6,2. Mais puisque le rouge de phénol vire au jaune, le pH doit être inférieur à 6,8. Par conséquent, la valeur du pH se place entre 6,2 et 6,8, c'est-à-dire le pH $\approx$ 6,5. On voit qu'il n'est pas toujours nécessaire d'utiliser tous les indicateurs. Dans le cas considéré, on aurait pu se passer de l'essai à l'hélianthine et à la phénolphtaléine. Le plus commode est de commencer la recherche par le bleu de thymol, car s'il donne une coloration rouge, pH $\leqslant$ 1,2, la solution est fortement acide, et s'il devient bleu, pH $\geqslant$ 9,6, la solution est fortement basique ; les autres essais sont alors superflus.

Si un indicateur donne une coloration intermédiaire, cela signifie que le pH de la solution est situé dans la zone de virage de l'indicateur. Par exemple, si, au lieu d'une couleur jaune ou bleue, le bleu de thymol donne une coloration verte, due à l'addition optique des deux teintes indiquées, on peut en conclure que le pH se situe entre 8,0 et 9,6, c'est-à-dire qu'il est voisin de 9. On peut conclure la même chose en obtenant une coloration rose pâle de la phénolphtaléine au lieu d'un rouge vif.

On peut parfois employer le papier indicateur correspondant en y portant avec un agitateur un peu de la solution étudiée et en observant le virage. Toutefois, dans ce cas, les colorations sont moins nettes et quelque peu altérées du fait de l'adsorption par le papier des substances dissoutes.

Au lieu du jeu d'indicateurs décrit ci-dessus, il est plus commode d'utiliser les *indicateurs universels*, mélanges de plusieurs indicateurs dont la coloration varie dans un large domaine de pH.

Par exemple, l'indicateur universel de Kolthoff (de production soviétique) est constitué d'un mélange de cinq indicateurs différents et vire dans le domaine de pH = 2 à 10 :

pH	Couleur	pH	Couleur
2 (et moins)	Rouge rosé	7	Jaune-vert
3	Rouge-orangé	8	Verte
4	Orangée	9	Bleu-vert
5	Jaune-orangé	10 (et plus)	Violette
6	Jaune citron		

L'indicateur universel peut être employé sous forme de solution dont on mélange 1 goutte avec 1 à 3 gouttes de solution à étudier dans une petite capsule de porcelaine, ou sous forme de papier indicateur * imprégné de la solution d'indicateur universel, puis séché.

* Le Laboratoire de Riga de la Société Chimique Mendéléev de l'U.R.S.S. met en vente un papier indicateur universel tout préparé, convenant à l'intervalle de pH = 1 à 10.

Chaque paquet de papier est accompagné d'une échelle colorimétrique montrant quelles couleurs prend le papier pour les différentes valeurs du pH. Cette échelle facilite énormément la détermination du pH. Si on ne dispose pas d'une échelle, il est bon d'avoir une série de solutions tampons et de les essayer avec l'indicateur universel * parallèlement avec la solution étudiée (v. p. 580).

A l'aide de procédés plus compliqués, on peut déterminer par colorimétrie le pH des solutions avec une précision de 0,2 unité pH. La méthode à employer est décrite dans les manuels d'analyse quantitative.

Pour interpréter les résultats de la mesure du pH des solutions, il faut tenir compte de ce que l'eau distillée utilisée pour les préparer n'est pas absolument pure, mais contient CO_2 atmosphérique, ainsi que des substances provenant du verre des récipients, par exemple Na_2SiO_3. De ce fait, le pH de l'eau distillée déterminé expérimentalement ne correspond pas à sa valeur théorique (pH = 7), il est habituellement un peu moindre (pH = 5 à 6). Si on prépare avec cette eau des solutions de sels neutres, comme NaCl, KNO_3, etc., le pH de ces solutions salines sera non pas de 7, mais égal au pH de l'eau distillée (5 à 6).

Pour obtenir des solutions de ces sels ayant une réaction rigoureusement neutre, il faut se servir, soit d'eau neutralisée jusqu'à pH 7, soit d'eau débarrassée de CO_2 par ébullition prolongée. Pour que l'eau n'absorbe pas de nouveau CO_2 en se refroidissant, on ferme à la fin de l'ébullition le récipient qui la contient par un bouchon muni d'un tube de verre à chaux sodée (mélange obtenu en traitant la chaux vive par une solution de soude et en desséchant par la chaleur). En passant à travers ce tube, l'air perd son CO_2 qui est absorbé par NaOH et CaO en formant les composés solides Na_2CO_3 et $CaCO_3$. Il est nécessaire de protéger de la même façon les solutions de sels vis-à-vis de CO_2, si on veut que leur pH corresponde à la valeur théorique de 7. Il faut également tenir compte de ce que, lorsqu'on conserve longtemps les solutions dans des récipients de verre, leur pH peut s'élever par suite de la dissolution des silicates solubles du verre par l'eau, ce qui a pour effet d'augmenter l'alcalinité de la solution, due à l'hydrolyse des silicates. Pour éviter ce phénomène, on recouvre les parois internes du vase d'une couche de paraffine.

Dans la pratique, on a rarement à recourir à ces précautions qui compliquent énormément le travail, car dans la majorité des cas, elles n'offrent pas d'avantages particuliers. Il faut seulement se

---

* Voir à l'*Appendice VII* (p. 580) les détails concernant la composition et la préparation de l'indicateur universel.

rappeler que, pour les raisons qui viennent d'être exposées, la valeur du pH trouvée expérimentalement pour les solutions neutres peut ne pas correspondre à la valeur théorique pH 7.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

1. Pour quelles concentrations de H_2 et CO_2 s'établit l'équilibre de la réaction réversible

$$CO + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO_2$$

si les concentrations initiales de CO_2 et de vapeur de H_2O sont respectivement égales à une mole et 10 moles par litre? Quel pourcentage de CO est transformé dans ce cas en CO_2 ($K = 1$)?

Réponse: $\sim 0{,}9$ M; 90 %.

2. Dans quel sens se déplace l'équilibre de la réaction

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

si on augmente la concentration dans le mélange de gaz: a) de l'hydrogène, b) de l'ammoniaque?

3. La compression du mélange de gaz jusqu'à la réduction du volume de celui-ci à la moitié du volume initial agit-elle sur la position de l'équilibre des réactions ci-dessus; si oui, dans quel sens l'équilibre se déplace-t-il?

4. Quel est le degré de dissociation de l'acide formique en solution 0,5 N si on sait que la concentration des ions H^+ y est de 0,01 ion-g/l?

Réponse: $\alpha = 0{,}02$ (2 %).

5. Le degré de dissociation et la constante de dissociation de l'acide cyanhydrique HCN varient-ils quand on dilue la solution avec de l'eau?

6. D'après l'énoncé du problème 4, calculer la constante de dissociation de l'acide formique et déterminer quel est son degré de dissociation dans une solution 1 N.

Réponse: $K = \sim 2 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0{,}014$ (1,4 %).

7. Quelle est la concentration des ions OH^- dans une solution 0,05 N de NH_4OH ($K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) contenant 0,1 mole/l de NH_4Cl? De combien de fois la présence de NH_4Cl abaisse-t-elle cette concentration? Effectuer le calcul de façon approchée sans tenir compte des coefficients d'activité des ions.

Réponse: $[OH^-] = 9 \cdot 10^{-6}$ ion-g/l; en présence de 0,1 mole/l de NH_4Cl la concentration de OH^- s'abaisse d'environ 105 fois.

8. Quelle est la force ionique de solutions contenant par litre: a) 0,1 mole de KCl; b) 0,1 mole de K_2SO_4; c) 0,1 mole de $MgSO_4$; d) 0,1 mole de $AlCl_3$; e) 0,01 mole de K_2SO_4 + 0,01 mole de $Al_2(SO_4)_3$?

Réponse: a) 0,1; b) 0,3; c) 0,4; d) 0,6; e) 0,18.

9. Quelles sont les activités des ions Ca^{++} et Cl^- dans une solution 0,02 N de $CaCl_2$?

Réponse: $a_{Ca^{++}} = 0{,}0054$; $a_{Cl^-} = 0{,}0172$.

Note. Pour résoudre ce problème, il faut calculer d'abord la force ionique de la solution, puis, à partir de celle-ci trouver l'activité des ions Ca^{++} et Cl^- par interpolation des données du *Tableau 6*.

10. Déterminer l'activité des ions OH^- dans une solution 0,05 N de NH_4OH contenant également NH_4Cl à la concentration de 0,1 N et comparer avec l'activité des mêmes ions en l'absence de sel d'ammonium. Comment la présence du sel d'ammonium agit-elle sur a_{OH^-}? Comparer le résultat trouvé avec celui du calcul approché (v. problème 7).

Réponse: $a_{OH^-} = 1{,}15 \cdot 10^{-5}$; la présence de sel d'ammonium à la concentration 0,1 N abaisse a_{OH^-} approximativement de 82 fois.

Note. La constante de dissociation (thermodynamique) de NH_4OH égale $1{,}8 \cdot 10^{-5}$; considérer que les coefficients d'activité des ions formés par la dissociation de l'hydroxyde d'ammonium en l'absence de NH_4Cl sont égaux à l'unité.

11. Quel est le pH de solutions contenant: a) $2 \cdot 10^{-4}$ ion-g/l de H^+? b) 0,008 ion-g/l de OH^-?

Réponse: a) 3,7; b) 11,9.

12. Les pH de deux solutions sont égaux respectivement à a) 2,63; b) 12,45. Quelles sont les concentrations de leurs ions H^+ et OH^-?

Réponse: a) $[H^+] = 2{,}34 \cdot 10^{-3}$; $[OH^-] = 4{,}27 \cdot 10^{-12}$; b) $[H^+] = 3{,}54 \cdot 10^{-13}$; $[OH^-] = 2{,}82 \cdot 10^{-2}$.

13. Quels sont les pH: a) d'une solution 0,005 N de HCl? b) d'une solution 0,015 N de KOH?

Réponse: a) 2,30; b) 12,18.

14. Quels sont les pH: a) d'une solution 0,02 N de CH_3COOH; b) d'une solution $3{,}8 \cdot 10^{-2}$ M saturée de CO_2 (à 20°); c) d'une solution 0,05 N de NH_4OH?

Réponse: a) 3,22; b) 3,89; c) 10,98.

15. Comment varie le pH des solutions de HCl et de KOH quand on dilue à 100 fois leur volume avec de l'eau?

16. Comment varie le pH d'une solution contenant NaOH à la concentration de 10^{-5} N si on ajoute à un litre de cette solution 0,001 mole: a) de NaOH? b) de HCl?

Réponse: a) il augmente de ~ 2; b) il diminue de ~ 6.

17. Une solution contient 0,056 mole/l de NH_4OH et 0,1 mole/l de NH_4Cl. Quel est le pH de cette solution et comment varie-t-il si on ajoute 0,001 mole par litre: a) de NaOH? b) de HCl? (Comparer la réponse avec le résultat du problème précédent.)

Réponse: pH = 9,00; a) il augmente de 0,01; b) il diminue de 0,01.

18. Calculer le pH de mélanges tampons contenant: a) 0,01 M de CH_3COOH et 0,01 M de CH_3COOK; b) 0,01 M de CH_3COOH et 0,5 M de CH_3COOK; c) 0,5 M de CH_3COOH et 0,01 M de CH_3COOK.

Réponse: a) 4,73; b) 6,43; c) 3,03.

19. Pour préparer un tampon formique, on a mélangé 100 ml de solution 23 N d'acide formique HCOOH avec 3 ml de solution 15 N de NH_4OH. Calculer le pH du mélange.

Réponse: pH = 2,05.

20. Comment varie le pH: a) d'un tampon acétique 0,2 N et b) d'un tampon acétique 0,1 N si on ajoute à un litre de chacun de ces mélanges 0,05 mole de HCl ou de NaOH?

Réponse: a) l'addition de HCl le diminue de 0,22; celle de NaOH l'augmente d'autant; b) l'addition de HCl le diminue de 0,48; celle de NaOH l'augmente d'autant.

21. Quelle conclusion sur la valeur comparée du pouvoir tampon de tampons acétiques 0,2 N et 0,1 N peut-on tirer des résultats obtenus dans la solution du problème 20?

22. Quel doit être le rapport des concentrations de l'acide formique libre HCOOH et de son sel HCOONa dans une solution tampon formique pour que son pH soit de 2,25? L'action de ce tampon sera-t-elle assez efficace?

Réponse: $c_{acide} : c_{sel} = 31{,}6$.

23. Combien de millilitres d'une solution 0,5 N de CH_3COONa faut-il ajouter à 100 ml d'une solution 2 N de CH_3COOH pour obtenir un tampon de pH 4,0?

Réponse: $\sim 74{,}5$ ml.

RÉACTIONS ET ANALYSE DES CATIONS DU PREMIER GROUPE

§ 18. Caractéristiques générales

On range dans le premier groupe des cations les ions des métaux alcalins: potassium, sodium, magnésium, lithium, rubidium, césium ainsi que l'ion NH_4^+. La majorité des sels qu'ils forment se dissolvent bien dans l'eau. La solubilité de leurs sulfures, hydroxydes, carbonates et chlorures dans l'eau est particulièrement importante, car elle permet de distinguer le Ier groupe des cations de tous les autres groupes (voir *Tableau 2*, p. 31).

Du fait de la solubilité de ces sels, les cations du Ier groupe ne précipitent pas par les réactifs généraux des autres groupes, tels que HCl, H_2S, $(NH_4)_2S$ et $(NH_4)_2CO_3$, et restent dans la solution quand on en sépare les cations des autres groupes sous forme de sels peu solubles. Comme les cations des autres groupes gênent la découverte des ions K^+, Na^+ et Mg^{++}, on ne recherche ces ions dans l'analyse systématique qu'après avoir éliminé de la solution tous les cations gênants.

Le potassium et le sodium appartiennent aux éléments du Ier groupe de la classification périodique et sont des métaux alcalins. Ils décomposent violemment l'eau dès la température ordinaire en dégageant de l'hydrogène et en formant les hydroxydes correspondants, par exemple:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2 \uparrow$$

Ces hydroxydes sont les bases les plus fortes. En solution aqueuse, ils sont pratiquement entièrement dissociés en ions. Aussi les sels de sodium et de potassium des acides forts ne s'hydrolysent-ils pas * et leurs solutions ont une réaction neutre; le pH de ces solutions est donc déterminé par le pH de l'eau utilisée pour leur préparation (p. 87). Les sels de potassium et de sodium des acides faibles sont plus ou moins fortement hydrolysés et leurs solutions ont une réaction alcaline ($pH > 7$).

L'hydroxyde d'ammonium NH_4OH (qu'on appelle habituellement ammoniaque) est une base faible. En solution 1 N, son degré de dissociation est de $\sim 0{,}4\%$. Les solutions de sels ammoniacaux des acides forts ont donc une réaction acide ($pH < 7$). Par exemple, le pH d'une solution 1 N de NH_4Cl est égal à 4,6.

Les cations K^+, Na^+ et Mg^{++} (ainsi que Li^+, Rb^+ et Cs^+) ont des couches extérieures complètes de deux ou huit électrons (structure des gaz rares). L'ion Mg^{++} (IIème groupe de la classification périodique) se distingue des autres cations du Ier groupe analytique et

* L'hydrolyse des sels sera étudiée aux §§ 43 et 44.

forme la transition entre les cations des Ier et IIème groupes analytiques : il peut être rangé soit dans l'un, soit dans l'autre de ces groupes. Comme les cations du IIème groupe, l'ion Mg^{++} possède un carbonate basique * $(MgOH)_2CO_3$ peu soluble dans l'eau. Mais il se dissout dans les sels d'ammonium et, comme la précipitation des cations du IIème groupe par le carbonate d'ammonium se fait en présence de NH_4Cl, dans l'analyse systématique l'ion Mg^{++} ne se trouve pas dans le précipité avec le IIème groupe, mais dans la solution avec le Ier groupe. Aussi est-il plus commode de l'étudier avec le Ier groupe.

Tous les cations du Ier groupe sont incolores en solution aqueuse.

§ 19. Réactions du cation K^+

Fondées sur la formation de précipités, les réactions d'identification du cation K^+ sont très peu nombreuses.

1. L'*acide tartrique* $H_2C_4H_4O_6$ et l'*hydrogénotartrate de sodium* $NaHC_4H_4O_6$ forment avec les solutions de sels de potassium un précipité blanc cristallisé d'hydrogénotartrate de potassium $KHC_4H_4O_6$.

L'acide tartrique est un acide organique relativement faible. Sa molécule contient 6 atomes d'hydrogène, dont deux seulement sont capables de s'ioniser à l'état de H^+ ; c'est donc un diacide **. Les tartrates de potassium et de sodium $K_2C_4H_4O_6$ et $Na_2C_4H_4O_6$, ainsi que l'hydrogénotartrate de sodium $NaHC_4H_4O_6$, se dissolvent facilement dans l'eau. Par contre, l'hydrogénotartrate de potassium $KHC_4H_4O_6$ est relativement peu soluble. C'est la formation de ce sel qu'on utilise pour rechercher l'ion K^+. Dans le cas de KCl, la réaction s'effectue selon l'équation

$$KCl + NaHC_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6 \downarrow + NaCl$$

Les autres sels de potassium réagissent de façon analogue :

$$K_2SO_4 + 2NaHC_4H_4O_6 = 2KHC_4H_4O_6 \downarrow + Na_2SO_4$$

---

* On appelle *sels basiques* les composés qui contiennent, outre les ions d'un métal et un radical acide (qui caractérisent les sels neutres), des hydroxyles caractéristiques des bases. Les sels basiques se forment habituellement lors de l'hydrolyse des sels neutres, par exemple $MgCl_2 + H_2O \rightleftarrows MgOHCl + HCl$. Voir § 43.

** Cela s'explique par la présence dans la molécule d'acide tartrique de deux groupements carboxyle (—COOH), comme le montre la formule développée

$$\begin{array}{l} CHOH-COOH \\ | \\ CHOH-COOH \end{array}$$

Lors de la dissociation des composés de ce genre, ce sont les atomes d'hydrogène carboxylique qui se détachent.

Il faut évidemment s'y attendre, puisque les ions K^+ et $HC_4H_4O_6^-$ participent seuls à la réaction. Aussi peut-on ne pas faire figurer les autres ions dans l'équation. Cela faisant, nous obtenons l'équation ionique de la réaction étudiée :

$$K^+ + HC_4H_4O_6^- = KHC_4H_4O_6$$

Etudions expérimentalement cette équation. Pour cela, prenons environ $^1/_4$ de tube à essai de solution de KCl et y ajoutons un volume approximativement égal de solution de réactif, c'est-à-dire de $NaHC_4H_4O_6$. Si le précipité ne se forme pas, on introduit un agitateur de verre dans le liquide et on frotte légèrement les parois intérieures du tube à essai. En effet, les réactions qui donnent des substances peu solubles conduisent souvent à la formation de solutions sursaturées. Bien que ces solutions contiennent le corps dissous en quantité supérieure à celle qui correspond à la saturation dans les conditions considérées, elles peuvent ne pas former longtemps le précipité. Des actions mécaniques, comme le frottement ou l'agitation, accélèrent sa formation.

Après avoir obtenu le dépôt du précipité de $KHC_4H_4O_6$, on étudie ses propriétés, ce qui est nécessaire à l'essai témoin et permet de déterminer les conditions de réalisation de la réaction considérée.

Il faut s'assurer que le précipité est cristallisé. A cet effet, après avoir bouché l'ouverture du tube à essai, on le retourne et examine les petits cristaux de $KHC_4H_4O_6$ collés au fond et sur les parois du tube à essai. Quand on opère ainsi, les précipités amorphes (ou très finement cristallisés) se détachent facilement du tube.

On doit étudier l'action de la chaleur, des acides et des bases sur le précipité. Pour cela on agite le contenu du tube et le partage entre quatre tubes à essai. On chauffe l'un d'entre eux, on verse dans un autre une base forte quelconque (NaOH ou KOH), dans le troisième un acide fort (HCl) et dans le quatrième un acide faible (CH_3COOH), puis on agite fortement le contenu de chaque tube. Dans tous les cas, sauf le dernier, le précipité se dissout. Les réactions qui se produisent par action des acides et des bases forts peuvent être représentées par les équations suivantes :

$$KHC_4H_4O_6 + HCl = KCl + H_2C_4H_4O_6$$
$$KHC_4H_4O_6 + KOH = K_2C_4H_4O_6 + H_2O$$
$$KHC_4H_4O_6 + NaOH = KNaC_4H_4O_6 + H_2O$$

Donc, le *précipité de* $KHC_4H_4O_6$ *est un corps cristallisé blanc, soluble dans l'eau chaude, dans les acides et les bases forts, mais insoluble dans l'acide acétique (faible)*. Il faut noter que $KHC_4H_4O_6$ se dissout en assez grande quantité dans l'eau froide et que, par suite, la réaction est relativement peu sensible (dilution limite

1 : 1 000). Les propriétés indiquées du précipité déterminent les conditions de réalisation des réactions.

On vérifie expérimentalement si le précipité de $KHC_4H_4O_6$ peut se former dans une solution chaude, ou acide, ou alcaline. A cet effet, on ajoute à une solution d'un sel de potassium un acide (ou une base) fort quelconque et on essaye d'identifier K^+ dans la solution obtenue.

Quel est le résultat?

Le précipité de $KHC_4H_4O_6$ ne peut évidemment se former dans les cas où la concentration des ions K^+ est faible.

Si nous résumons les résultats de toutes les expériences que nous avons faites, nous voyons que les conditions de la réaction d'identification de l'ion K^+ par $NaHC_4H_4O_6$ sont :

a) *une concentration suffisante des ions* K^+ *dans la solution* ;

b) *la réaction effectuée à froid* ;

c) *la neutralité de la solution étudiée.*

On peut rencontrer dans l'analyse des cas où il faut créer les conditions nécessaires à la production de la réaction. Par exemple, si la solution est trop diluée, on la concentre par évaporation, c'est-à-dire en faisant évaporer une grande partie de l'eau. De même, si la solution a une réaction acide ou basique, on la neutralise. On peut effectuer la neutralisation des solutions alcalines avec n'importe lequel des acides dont on dispose dans le laboratoire ; le mieux est d'employer l'acide acétique, car un excès de cet acide n'empêche pas la précipitation de $KHC_4H_4O_6$. Les solutions acides doivent être neutralisées par NaOH. On ne peut évidemment se servir de KOH, car dans le cas considéré, c'est l'ion que l'on recherche qui serait introduit.

Comme on l'a déjà indiqué, on peut utiliser pour la recherche de K^+ l'acide tartrique $H_2C_4H_4O_6$ à la place de $NaHC_4H_4O_6$, étant donné que le premier stade de sa dissociation :

$$H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows H^+ + HC_4H_4O_6^-$$

donne l'ion $HC_4H_4O_6^-$ nécessaire à la formation du précipité de tartrate acide de potassium.

Toutefois, la réaction s'accompagne dans ce cas de la formation d'un acide fort :

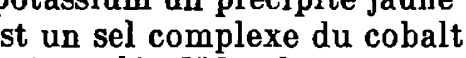
$$KCl + H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows KHC_4H_4O_6 + HCl$$

Le précipité de $KHC_4H_4O_6$ étant soluble dans les acides forts, la formation de l'acide va gêner la réaction en la rendant réversible. Pour que cela ne se produise pas, on effectue la réaction avec $H_2C_4H_4O_6$ en présence de CH_3COONa. Dans ces conditions, l'acide fort qui se forme est remplacé par un acide faible (l'acide acétique

par exemple) qui ne dissout pas le précipité :

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

L'équation globale de la réaction est obtenue par addition des deux équations que nous avons écrites :



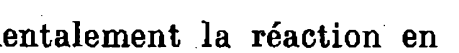
$$KCl + H_2C_4H_4O_6 + CH_3COONa = KHC_4H_4O_6 \downarrow + NaCl + CH_3COOH$$

2. Le *cobaltinitrite de sodium* $Na_3[Co(NO_2)_6]$ donne dans les solutions de sels de potassium un précipité jaune de $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Le réactif employé est un sel complexe du cobalt trivalent qui forme par dissociation des ions $[Co(NO_2)_6]^{---}$ entrant en réaction avec les ions Na^+ et K^+ :

$$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{---} = K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow$$

Etudier expérimentalement la réaction en ajoutant à quelques gouttes de la solution de sel de potassium à analyser un volume égal de réactif. Si le précipité ne se forme pas immédiatement, laisser reposer la solution. Il se dépose alors un précipité jaune vif facilement reconnaissable.

La réaction est gênée par la présence de bases qui décomposent le réactif avec formation d'un précipité brun foncé de $Co(OH)_3$:



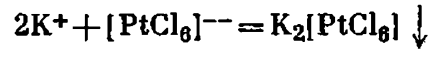
$$Na_3[Co(NO_2)_6] + 3NaOH = Co(OH)_3 \downarrow + 6NaNO_2$$

Le précipité de $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ se dissout dans les acides plus difficilement que $KHC_4H_4O_6$. Mais si la réaction de la solution est acide, il est bon d'ajouter de l'acétate de sodium pour substituer un acide faible à l'acide fort.

La réaction étudiée est plus sensible que la réaction de $NaHC_4H_4O_6$ (dilution limite 1 : 13 000 environ). Dans la pratique, il est donc plus indiqué de l'utiliser pour la recherche de l'ion K^+. Il faut seulement se rappeler que $Na_3[Co(NO_2)_6]$ se décompose relativement vite au repos et que sa couleur brune vire alors au rose (teinte de l'ion Co^{++}). La solution devenue rose ne peut être utilisée pour la recherche de l'ion K^+.

La réaction est gênée par les ions I^- (introduits dans l'analyse systématique des cations des cinq groupes pour la réduction des ions AsO_4^{---} et AsO_3^{---}), car ils entraînent la décomposition de $Na_3[Co(NO_2)_6]$. En présence d'ions I^-, la solution destinée à la recherche de K^+ doit donc être évaporée à sec avec une solution 6 N de HNO_3 et le résidu sec doit être légèrement calciné. Les ions I^- par action de HNO_3 sont oxydés en iode élémentaire qui se sublime entièrement lors de l'évaporation. Le résidu sec est dissous dans l'eau et on y cherche K^+ comme indiqué plus haut.

3. L'*acide hexachloroplatinique* $H_2[PtCl_6]$ donne avec les solutions suffisamment concentrées de sels de potassium un précipité jaune cristallisé de chloroplatinate de potassium :



$$2K^+ + [PtCl_6]^{--} = K_2[PtCl_6] \downarrow$$

Au microscope, les cristaux du précipité sont octaédriques. Les ions NH_4^+ (ainsi que Cs^+ et Rb^+) forment des précipités analogues.

4. L'*acide perchlorique* $HClO_4$ donne un précipité blanc de perchlorate de potassium :

$$K^+ + ClO_4^- = KClO_4 \downarrow$$

Le chauffage augmente notablement la solubilité du précipité. En ajoutant de l'alcool éthylique on peut diminuer fortement cette solubilité.

5. *Réaction microcristalloscopique.* Déposer une goutte de solution de sel de potassium sur un porte-objet et l'évaporer à sec en posant

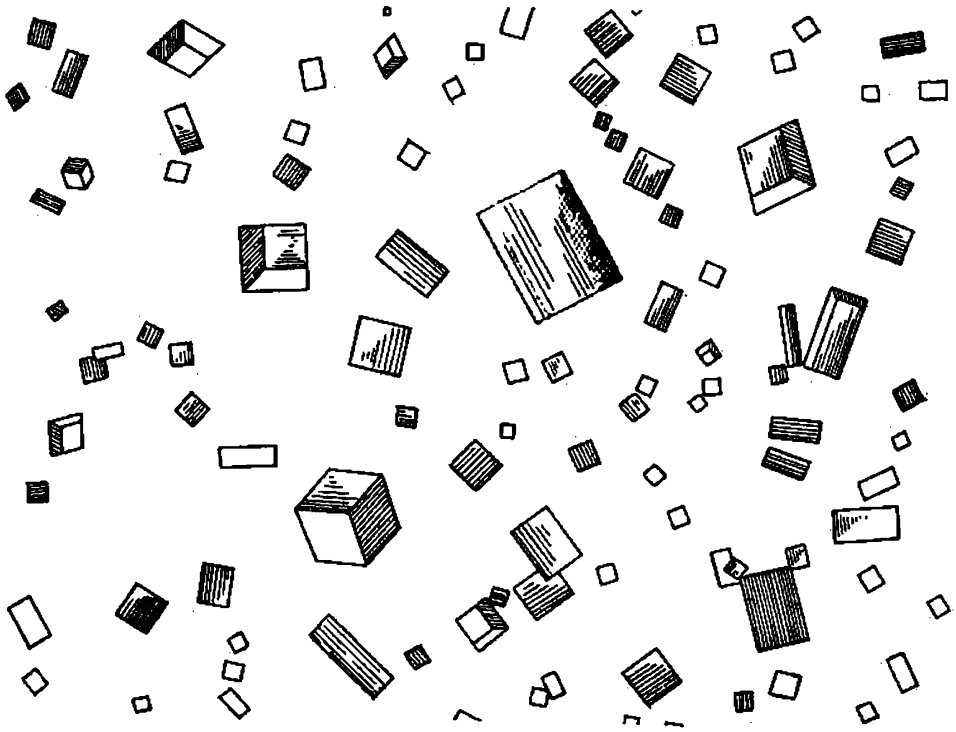


Fig. 6. Cristaux de $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$

le porte-objet sur le bord d'un réchaud électrique (*pas sur la résistance* !) *.

Après refroidissement du résidu sec, traiter la goutte par le réactif spécial de K^+ (p. 571), dont la composition correspond à la formule $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. Examiner au bout d'une minute au microscope les cristaux formés en observant les règles indiquées pp. 18-20. La réaction donne des cristaux cubiques caractéristiques d'un nitrite triple $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ de couleur noire ou marron (fig. 6). La réaction permet d'identifier 0,15 μg de K^+; dilution

* On peut aussi effectuer l'évaporation sur un Bunsen en tenant le porte-objet haut au-dessus de la flamme (sinon il casse) ou en le posant sur le bord de la toile métallique.

limite 1 : 6 600. L'ion NH_4^+ forme des cristaux semblables et gêne donc la réaction considérée (faire l'expérience correspondante).

Les ions Na^+ et Mg^{++} ne forment pas de cristaux avec le réactif en question.

6. La *dipicrylamine* * (réactif de Polouektov) forme avec l'ion K^+ un précipité rouge-orangé finement cristallisé du sel de potassium correspondant. Le plus commode est de réaliser cette réaction à la touche en déposant sur une bande de papier-filtre une goutte de

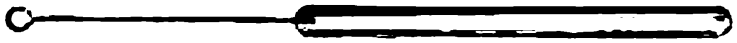


Fig. 7. Fil de platine avec boucle

solution neutre à étudier pour la recherche de l'ion K^+ et en la traitant par une goutte de réactif **. On obtient alors sur le papier une tache rouge-orangé qui ne varie pas si on l'humecte avec une ou deux gouttes d'une solution 2 N d'acide chlorhydrique.

Aux fortes concentrations, l'ion NH_4^+ donne aussi un précipité ; il gêne donc la réaction.

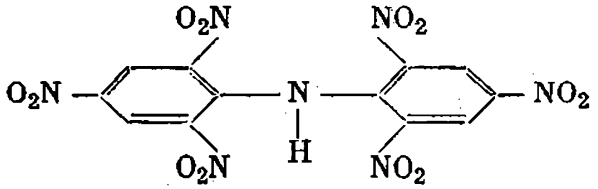
7. *Coloration de la flamme.* Prendre une baguette de verre dans laquelle est soudé un mince fil de platine dont l'extrémité forme une boucle (fig. 7). Il faut s'assurer que le fil soit propre et qu'il ne colore la flamme incolore d'un bec Bunsen. Si on observe une coloration, laver le fil à une solution de HCl et le porter au rouge jusqu'à ce que la coloration disparaisse.

Après cela, toucher avec le fil brûlant un sel de potassium réduit en poudre (KCl est le plus indiqué) et porter dans la flamme le fil avec les particules de sel qui y adhèrent. Observer la coloration caractéristique (violet pâle) de la flamme. On peut remplacer le sel sec par sa solution, mais dans ce cas, la réaction réussit moins bien.

§ 20. Réactions du cation Na^+

La majorité des sels de sodium se dissolvent bien dans l'eau. Aussi les réactions fondées sur la formation de précipités peu solubles sont-elles rares pour l'ion Na^+ dont les principales sont données ci-après.

* Formule de la dipicrylamine (hexanitro-2-4-6-2′-6′-diphénylamine)



On peut employer à sa place son sel d'ammonium, colorant qui se trouve dans le commerce et dont un des noms est « aurantia ».

** La technique des réactions à la touche sera décrite p. 548 et suivantes.

1. L'*orthoantimoniate de potassium* KH_2SbO_4 (c'est-à-dire le sel de potassium de l'acide orthoantimonique * H_3SbO_4) forme avec les solutions de sels de sodium un précipité cristallisé blanc d'orthoantimoniate monosodique :

$$NaCl + KH_2SbO_4 = NaH_2SbO_4 \downarrow + KCl$$

ou

$$Na^+ + H_2SbO_4^- = NaH_2SbO_4 \downarrow$$

Etudier expérimentalement la réaction. Si le précipité ne se forme pas immédiatement (solution sursaturée), on frotte la paroi du tube à essai avec un agitateur.

Examiner le précipité de NaH_2SbO_4. Il faut s'assurer qu'il soit cristallisé.

Pour effectuer cette réaction, il faut créer les conditions suivantes.

a) *La concentration du sel de sodium doit être assez élevée.* Du fait de la solubilité assez grande de NaH_2SbO_4 et de sa tendance à former des solutions sursaturées, le précipité ne se forme pas du tout ou bien il ne se dépose qu'au bout d'un temps assez long. Cette réaction est donc peu sensible. Aussi les solutions diluées ou de concentration inconnue doivent-elles être préalablement concentrées par évaporation. Dans le cas de non-précipitation, il faut laisser reposer le contenu du tube un certain temps et ce n'est qu'après qu'on peut conclure à l'absence de l'ion Na^+.

b) *La réaction de la solution étudiée doit être neutre ou faiblement alcaline.* Une réaction acide est inadmissible parce que les acides décomposent le réactif avec formation d'un précipité blanc amorphe d'acide méta-antimonique $HSbO_3$:

$$KH_2SbO_4 + HCl = H_3SbO_4 + KCl$$

$$H_3SbO_4 = HSbO_3 \downarrow + H_2O$$

ou sous forme ionique :

$$H_2SbO_4^- + H^+ = HSbO_3 \downarrow + H_2O$$

Le milieu alcalin favorise la dissolution du précipité de NaH_2SbO_4; il se forme le sel neutre Na_3SbO_4 ; aussi la sensibilité très faible de la réaction baisse-t-elle encore en milieu alcalin.

Pour que la réaction réussisse, il faut un milieu neutre (pH $\approx$ 7). Les solutions acides sont neutralisées par KOH et les solutions alcalines par CH_3COOH.

---

* On pensait auparavant que le réactif employé était un sel de l'acide pyroantimonique et on lui attribuait la formule $K_2H_2Sb_2O_7$. Remarquons que $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot H_2O$ est identique à $2KH_2SbO_4$.

En utilisant cette réaction pour la recherche des ions Na^+, il faut tenir compte de la possibilité de la décomposition du réactif sous l'action du gaz carbonique de l'air. Il faut apprendre à distinguer le précipité amorphe de $HSbO_3$ du précipité cristallisé de NaH_2SbO_4. *La formation d'un précipité amorphe ne permet en aucun cas de conclure à la présence de l'ion* Na^+ *dans la solution.*

c) La *réaction doit être effectuée à froid* (en refroidissant même le contenu du tube à essai en plongeant celui-ci dans un verre d'eau froide), car la solubilité de NaH_2SbO_4, comme celle de $KHC_4H_4O_6$, croît fortement avec la température.

2. L'*uranylacétate de zinc* * forme dans les solutions des sels de sodium neutres ou acidifiées au moyen d'acide acétique, un précipité cristallisé jaunâtre d'uranylacétate de zinc et de sodium, correspondant à la formule

$$(CH_3COO)_2Zn \cdot CH_3COONa \cdot 3(CH_3COO)_2UO_2 \cdot 9H_2O$$

Pour réaliser cette réaction, verser dans ~0,5 ml de solution de réactif 2 ou 3 gouttes (pas plus!) de solution neutre d'un sel de sodium et frotter la paroi du tube à essai avec un agitateur. Examiner le précipité.

Cette réaction est beaucoup plus sensible que la réaction avec l'orthoantimoniate de potassium.

En outre, elle est spécifique du sodium. La présence de quantités 20 fois plus grandes de K^+, NH_4^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Al^{+++}, Fe^{+++}, Cr^{+++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}, Cu^{++}, Pb^{++} et Hg^{++} ne gêne pas la recherche du sodium. Aussi l'uranylacétate de zinc est-il employé pour rechercher l'ion Na^+ en tant qu'impureté dans les sels de zinc, manganèse, fer, plomb, cuivre, etc. En présence de grandes quantités de K^+, il peut se former des cristaux aciculaires de $CH_3COOK \cdot (CH_3COO)_2UO_2$. Donc, si K^+ se trouve à une forte concentration dans la solution étudiée (c'est-à-dire si on a obtenu un précipité abondant dans la recherche de K^+) il y a lieu, avant de rechercher Na^+ au moyen de l'uranylacétate de zinc, de diluer la solution à 2 ou 3 fois son volume avec de l'eau et de prendre pour la réaction quelques gouttes de solution diluée.

Pour la recherche de Na^+, la réaction de la solution doit être aussi proche que possible de la neutralité. Les solutions acides sont préalablement neutralisées par l'ammoniaque ou l'oxyde de zinc; dans ce dernier cas on filtre l'excès d'oxyde de zinc et on essaie le filtrat obtenu pour la recherche de Na^+.

Si on remplace dans le réactif le sel de zinc par le sel de magnésium, on obtient un précipité du sel $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2Mg \times$

* On appelle *uranyle* le groupement divalent UO_2^{++} qui joue le rôle de cation dans les sels d'uranium.

$\times$ $3(CH_3COO)_2UO_2 \cdot 9H_2O$ analogue au sel de zinc que nous avons décrit.

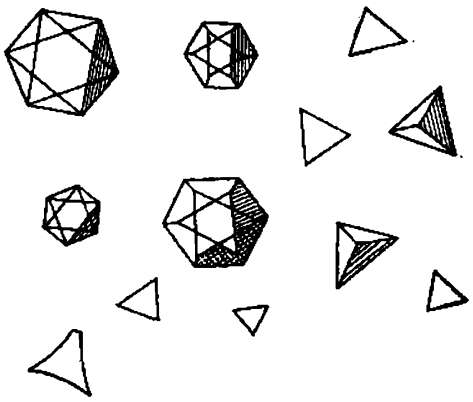


Fig. 8. Cristaux de $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$

3. *Réaction microcristalloscopique.* Après avoir mis sur un porte-objet une goutte de solution étudiée de sel sodique, l'évaporer à sec avec précautions. Traiter le résidu sec après refroidissement par une goutte de solution d'acétate d'uranyle $(CH_3COO)_2UO_2$ et observer au microscope au bout de quelques minutes les cristaux d'uranylacétate de sodium $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$ formés. Ce sont des tétraèdres ou des octaèdres réguliers (fig. 8).

La réaction est extrêmement sensible (limite de sensibilité : 0,8 μg de Na^+). En présence d'ions Mg^{++}, il se dépose des cristaux jaunes du sel triple $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2Mg \cdot 3(CH_3COO)_2UO_2 \cdot 9H_2O$, semblables aux cristaux représentés fig. 8.

4. *Coloration de la flamme.* Les sels volatils de sodium colorent la flamme en jaune vif. Cette réaction est caractéristique du sodium.

On l'étudie expérimentalement en opérant comme indiqué p. 96.

Fig. 9. Prisme à indigo

Après quoi, on mélange les solutions de sels de potassium et de sodium, y plonge le fil de platine et observe de nouveau la coloration de la flamme. Dans ces conditions, la coloration violette caractéristique du potassium ne se voit pas. Pour la découvrir, on observe la flamme à travers un verre bleu ou une solution d'indigo qu'on met dans un « prisme à indigo » spécial (fig. 9) ou dans un flacon. (Le verre bleu ou la solution d'indigo absorbent les radiations jaunes du sodium.)

Il ne faut pas oublier que la réaction de coloration de la flamme par les sels sodiques est très sensible : la limite de sensibilité est

de 0,0001 μg. Or, il y a partout des dérivés du sodium ; on les trouve dans la poussière, l'eau en extrait du verre des récipients, etc. Aussi ne peut-on conclure à la présence de quantités mesurables de sodium dans la substance étudiée qu'*en cas de vive coloration jaune de la flamme ne disparaissant pas pendant plusieurs secondes.*

§ 21. Réactions du cation NH_4^+

1. Les *alcalis caustiques* NaOH, KOH chauffés avec les solutions des sels ammoniacaux libèrent l'ammoniac :

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$$

Il faut étudier expérimentalement cette réaction. Ajouter une base caustique à une solution d'un sel d'ammonium quelconque (par exemple NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$) et chauffer. Le gaz qui se dégage peut être reconnu à son odeur caractéristique.

On peut également identifier l'ammoniac par d'autres moyens que par l'odeur.

a) Humecter avec de l'eau un papier tournesol rouge et l'approcher de l'ouverture du tube à essai (sans toucher ce dernier). Le papier bleuit, car NH_3, en se dissolvant dans l'eau, forme une base (NH_4OH).

b) On peut également employer le papier à la phénolphtaléine que l'ammoniac colore au rouge. Le virage est plus net dans ce cas.

c) Répéter l'expérience décrite en remplaçant le papier à la phénolphtaléine par un morceau de papier-filtre imprégné d'une solution de $Hg_2(NO_3)_2$. Le papier noircit sous l'action de NH_3.

La réaction a lieu selon l'équation *

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O = \left[O\begin{matrix}\diagup Hg \\ \diagdown Hg\end{matrix}\!\!>NH_2\right]NO_3 + 2Hg\downarrow + 3NH_4NO_3$$

ou sous forme ionique :

$$2Hg_2^{++} + 4NH_3 + H_2O = \left[O\begin{matrix}\diagup Hg \\ \diagdown Hg\end{matrix}\!\!>NH_2\right]NO_3 + 2Hg\downarrow + 3NH_4^+$$

d) Approcher de l'ouverture du tube à essai d'où se dégage l'ammoniac un agitateur mouillé dans HCl concentré. On voit apparaître une « fumée » blanche due à la formation de fins cristaux de NH_4Cl :

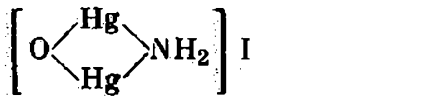
$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

---

* On peut établir facilement la formule du composé de mercure formé, elle est obtenue en remplaçant dans l'ion NH_4^+ deux atomes d'hydrogène par le groupement divalent :

$$O\begin{matrix}\diagup Hg- \\ \diagdown Hg-\end{matrix}$$

2. Le *réactif de Nessler*, mélange du sel complexe $K_2[HgI_4]$ et de KOH, forme avec les solutions de sels d'ammonium un précipité rouge-brun caractéristique de composition



$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH = \left[O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}NH_2\right]I\downarrow + KCl + 7KI + 3H_2O$$

Pour de très faibles quantités (ou « traces ») de sels d'ammonium, on obtient une coloration jaune à la place du précipité rouge-brun. La réaction est très sensible.

Pour l'étudier, on prend une ou deux gouttes au plus de NH_4Cl, et on le dilue avec de l'eau jusqu'à la moitié de la hauteur du tube

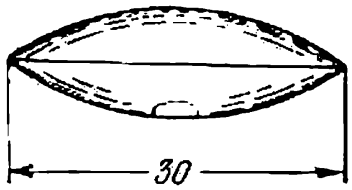


Fig. 10. Microchambre à gaz

à essai, puis on ajoute un peu de réactif de Nessler (qui doit être pris en excès par rapport à la quantité de sel d'ammonium présent, car le précipité est soluble dans un excès de ce sel).

Le réactif de Nessler contient une base ; or, les bases donnent avec la majorité des cations des précipités d'hydroxydes peu solubles dont plusieurs sont colorés. L'obtention de ces précipités colorés peut gêner l'observation de la coloration du précipité qui se forme en présence d'ion NH_4^+. Cette réaction est donc moins spécifique de l'ion NH_4^+ que celle qui a été étudiée au point 1. Toutefois, on peut éliminer cet inconvénient en réalisant l'expérience dans une *microchambre à gaz* (fig. 10). Ce montage consiste en deux verres de montre. On met sur l'un d'entre eux une goutte de solution d'un mélange sel d'ammonium + base. On recouvre ce verre avec l'autre verre, après avoir préalablement mis sur la surface intérieure de ce dernier une goutte de réactif de Nessler. NH_3 qui se dégage sous l'action de la base est absorbé par la goutte de réactif et entraîne la formation du précipité rouge-brun caractéristique.

On peut également opérer de la façon suivante : précipiter les hydroxydes métalliques dans le tube à essai (par excès de NaOH ou de KOH), puis filtrer et ajouter le réactif de Nessler dans le filtrat.

3. *Comportement de l'ion* NH_4^+ *vis-à-vis des réactifs des ions* K^+ *et* Na^+. Quand on étudie les réactions qualitatives de l'ion NH_4^+, il faut aussi élucider son comportement à l'égard des réactifs des ions K^+ et Na^+, ce qui est nécessaire à la compréhension de la marche systématique de l'analyse des cations du premier groupe.

a) $NaHC_4H_4O_6$ et $Na_3[Co(NO_2)_6]$ forment avec les ions NH_4^+ des précipités de sels d'ammonium dont l'aspect ne se distingue pas de ceux qui sont formés par les ions K^+. Le vérifier expérimentalement *. Par conséquent, la *présence de* NH_4^+ *gêne la recherche de* K^+.

b) KH_2SbO_4, en réagissant avec les solutions de sels d'ammonium, peut donner par suite de sa réaction acide (due à l'hydrolyse) un précipité amorphe blanc de $HSbO_3$:

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl \text{ (hydrolyse)}$$
$$HCl + KH_2SbO_4 = H_3SbO_4 + KCl$$
$$H_3SbO_4 = HSbO_3 \downarrow + H_2O$$

La présence de NH_4^+ *gêne donc la recherche de* Na^+.

Cependant, on peut identifier l'ion Na^+ en présence de l'ion NH_4^+ en utilisant l'uranylacétate de zinc ou la réaction microcristalloscopique avec $UO_2(CH_3COO)_2$.

4. *Séparation de l'ion* NH_4^+. L'ion NH_4^+ gêne la recherche de l'ion K^+ et (dans le cas de la réaction avec KH_2SbO_4) de l'ion Na^+. Donc,

a) *la présence de* NH_4^+ *dans la solution doit être déterminée avant de passer à la recherche des ions* K^+ *et* Na^+ ;

b) *si on identifie l'ion* NH_4^+, *il faut l'éliminer entièrement du mélange de cations du premier groupe* **.

Pour éliminer l'ion ammonium, on utilise la volatilité des sels d'ammonium quand on les chauffe. La solution de laquelle on veut éliminer les ions NH_4^+ est évaporée à sec dans une capsule de porcelaine, après quoi le résidu sec est calciné jusqu'à cessation du dégagement des « fumées » blanches. S'il y a du chlorure d'ammoniac, on a comme équation de la réaction

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

Comme on le voit, la réaction est un processus réversible. A haute température, NH_4Cl se décompose avec formation de NH_3 et de HCl gazeux qui se volatilisent. Mais dès qu'ils sortent du domaine des hautes températures, ces corps se recombinent en formant NH_4Cl. Ce sont ses microcristaux qui forment ces « fumées » blanches se dégageant quand on calcine du chlorure d'ammonium.

* Pour effectuer la réaction avec $NaHC_4H_4O_6$, il faut prendre une solution de NH_4Cl assez concentrée (saturée).

** Il existe toutefois une méthode d'analyse des cations du premier groupe dans laquelle, au lieu d'éliminer l'ion ammonium, on le fixe par action du formaldéhyde (v. p. 104).

Les sels de potassium et de sodium se volatilisent beaucoup plus difficilement que les sels d'ammonium. L'expérience montre qu'une calcination d'une demi-heure de KCl ou NaCl à 800° ne provoque pas de perte appréciable de ces corps. Mais si la calcination se fait à 1 000°, elle conduit (si on opère sur de petites quantités) à la volatilisation quasi totale de ces sels. Par conséquent, quand on veut éliminer NH_4^+, il faut éviter une calcination trop forte et trop prolongée. Le résidu est repris par l'eau après calcination et on obtient une solution contenant tous les cations présents, sauf l'ion NH_4^+.

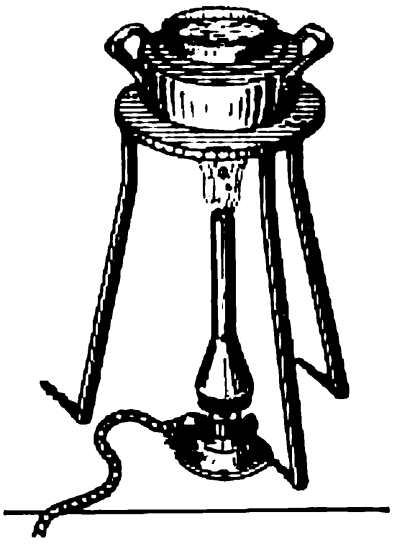


Fig. 11. Evaporation au bain-marie

Si l'acide du sel d'ammonium n'est pas HCl mais un acide non volatil, H_3PO_4 par exemple, la calcination ne volatilise que l'ammoniac et l'acide reste dans la capsule. Bien entendu, il ne se forme dans ce cas aucune « fumée » blanche. Il ne s'en forme pas non plus en présence de NH_4NO_3 et de sels d'acides, oxydants forts, dont la décomposition se fait d'une manière différente ; c'est ainsi que la décomposition de NH_4NO_3 se déroule selon l'équation *

$$NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O \uparrow$$

Cependant, quel que soit le sel d'ammonium utilisé, la calcination le volatilise ou le décompose toujours avec formation de produits gazeux, et le but de l'opération (élimination des ions NH_4^+) est toujours atteint d'une façon ou d'une autre.

L'évaporation de la solution aux fins de l'élimination des sels ammoniacaux doit être effectuée dans une capsule de porcelaine, mais en aucun cas dans un récipient de verre, car ce dernier se casserait facilement. On place la capsule sur une toile métallique placée elle-même sur un trépied ou sur l'anneau d'un support et on ne chauffe pas trop fort, car autrement, il y aurait inévitablement des projections de gouttelettes, qui sont particulièrement fortes vers la fin de l'évaporation. Pour les éviter, le mieux est de terminer l'évaporation en mettant la capsule au bain-marie, c'est-à-dire en la plaçant dans un récipient métallique rempli d'eau portée à l'ébullition (fig. 11).

* La décomposition de NH_4NO_3 avec formation de N_2O se produit quand on le chauffe avec précaution à la température de 260 à 280°. La décomposition du nitrate d'ammonium peut s'effectuer (selon les conditions) suivant sept équations différentes.

L'évaporation terminée, le résidu sec est calciné jusqu'à la cessation totale du dégagement de « fumées ». (*Cette opération doit obligatoirement s'effectuer sous la hotte* !) A la fin de la calcination, on détache le résidu sec des parois de la capsule avec un agitateur, on le rassemble au fond de celle-ci et on calcine une nouvelle fois. Comme pour toute séparation, il faut vérifier si le sel d'ammonium est totalement éliminé. A cet effet, on porte un peu de résidu sec dans un tube à essai ; on le dissout dans l'eau et on fait un essai avec le réactif de Nessler.

Après avoir éliminé les sels d'ammonium et avoir laissé refroidir la capsule, on y verse *un petit peu d'eau* (autrement les réactions ultérieures de K^+ et Na^+ marcheraient mal). Comme les solutions contiennent souvent de petites quantités d'impuretés organiques qui carbonisent à la calcination, il faut filtrer le liquide obtenu.

Au lieu d'éliminer l'ion ammonium pour rechercher K^+, on peut le masquer en le recombinant dans des molécules non dissociées du composé organique $(CH_2)_6N_4$, appelé *hexaméthylènetétramine* ou *urotropine*, par action d'une solution de formaldéhyde (formol) CH_2O. La réaction se fait selon l'équation

$$4NH_4^+ + 6CH_2O \rightleftarrows (CH_2)_6N_4 + 6H_2O + 4H^+$$

et n'est complète que si on fixe les ions hydrogène formés. On utilise dans ce but une solution de carbonate de sodium, qui précipite en outre sous forme de carbonates ou d'hydroxydes correspondants les cations de tous les autres groupes et l'ion Mg^{++} s'ils sont présents dans la solution étudiée.

La méthode décrite peut être employée par la recherche fractionnée du potassium. A cet effet, on ajoute à 1 ou 2 ml de solution étudiée (en cas de présence d'ion d'ammonium) un volume égal d'une solution à 40 % de formaldéhyde et une goutte de phénolphtaléine. On ajoute ensuite goutte à goutte une solution de Na_2CO_3 jusqu'à l'apparition d'un rouge persistant qui indique un excès de Na_2CO_3. S'il se forme un précipité, on chauffe la solution une ou deux minutes, on filtre et on jette le précipité. On acidifie le filtrat avec une solution 2 N de CH_3COOH jusqu'à disparition de la coloration rouge et on y recherche K^+ en réagissant par $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

§ 22. Réactions du cation Mg^{++}

Les réactions du cation Mg^{++} diffèrent assez fortement de celles des autres cations du premier groupe. Les plus caractéristiques sont les suivantes.

1. Les *alcalis caustiques* (l'ion OH^-) forment avec l'ion Mg^{++} un précipité amorphe blanc de $Mg(OH)_2$:

$$MgCl_2 + 2KOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2KCl$$

ou

$$Mg^{++} + 2OH^- = Mg(OH)_2\downarrow$$

Les hydroxydes des autres cations du premier groupe étant très solubles dans l'eau, cette réaction peut être utilisée pour séparer l'ion Mg^{++}.

L'hydroxyde de magnésium est soluble dans les acides et dans les solutions de sels d'ammonium. Il faut s'en assurer expérimentalement. Donc, *en présence d'ions* NH_4^+, *la séparation de* Mg^{++} *ne peut être complète*. A fortes concentrations de sels d'ammonium, le précipité de $Mg(OH)_2$ peut ne pas se former, malgré la présence de l'ion Mg^{++} dans la solution étudiée. S'en assurer en réalisant les expériences suivantes:

a) ajouter à 1 ou 2 ml de solution d'un sel de magnésium 1 ou 2 ml d'eau et 1 ou 2 ml d'une solution 2 N de NH_4OH. Qu'observe-t-on?

b) répéter la même expérience en remplaçant l'eau par une solution saturée de NH_4Cl. Le précipité se forme-t-il?

On a montré au § 12 que la présence de NH_4Cl inhibe fortement la dissociation de NH_4OH et abaisse la concentration des ions OH^- dans la solution en empêchant par là même la formation du précipité de $Mg(OH)_2$ en présence de NH_4Cl. Cette question sera étudiée plus en détail au § 26. Dans la pratique d'analyse, on a souvent recours à l'addition d'un sel d'ammonium pour empêcher la formation d'un précipité de $Mg(OH)_2$.

2. Le *phosphate disodique* Na_2HPO_4 forme avec les sels de magnésium, en présence de NH_4OH et de NH_4Cl, un précipité blanc cristallisé de phosphate ammoniaco-magnésien $MgNH_4PO_4$:

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 = MgHPO_4 + Na_2SO_4$$
$$MgHPO_4 + NH_4OH = MgNH_4PO_4 + H_2O$$

Si nous additionnons les deux équations, nous obtenons:

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = MgNH_4PO_4 \downarrow + Na_2SO_4 + H_2O$$

ou

$$Mg^{++} + HPO_4^{--} + NH_4OH = MgNH_4PO_4 \downarrow + H_2O$$

Dans cette réaction, on ajoute le sel d'ammonium pour qu'il ne se forme pas de précipité de $Mg(OH)_2$ par action de l'ammoniaque (voir ci-dessus).

Cette réaction, qui est la principale réaction de l'ion Mg^{++} en analyse qualitative, s'effectue de la façon suivante.

On verse dans une petite quantité de solution de sel de magnésium autant de solution de NH_4Cl qu'il en faut pour que l'addition ultérieure de NH_4OH n'entraîne pas la précipitation de $Mg(OH)_2$. On ajoute alors goutte à goutte une solution de Na_2HPO_4 en agitant chaque fois le contenu du tube. On examine les cristaux de $MgNH_4PO_4$ en suspension dans le liquide et fixés à la paroi du tube à essai. Il faut s'assurer que le précipité soit soluble dans les acides.

Si on ne réussit pas immédiatement à obtenir un précipité cristallisé par le procédé indiqué, on peut dissoudre le précipité (ou la suspension) amorphe qui s'est formé dans quelques gouttes d'un acide

quelconque, puis faire réapparaître le précipité * en ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque.

Il faut continuer à ajouter de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il y ait une odeur manifeste ou une réaction faiblement alcaline à la

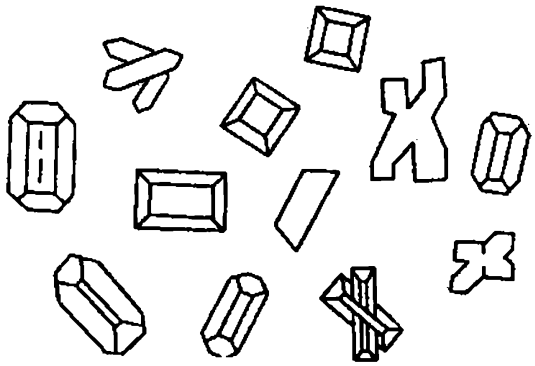


Fig. 12. Cristaux de $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ formés par cristallisation lente

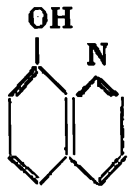
phénolphtaléine (coloration rose du papier à la phénolphtaléine, correspondant à pH $\approx$ 9). Il faut éviter une réaction fortement alcaline, car pour pH $>$ 10, on obtient, au lieu de $MgNH_4PO_4$, un précipité peu caractéristique de $Mg_3(PO_4)_2$. Dans les solutions diluées, le précipité est lent à se former. Le frottement d'un agitateur favorise sa formation. Dans le cas de non-précipitation, il faut laisser reposer le contenu du tube à essai ; ce n'est qu'ensuite qu'on peut conclure à l'absence de l'ion Mg^{++}.

3. L'*o-hydroxyquinoléine ou l'oxine* ** HC_9H_6NO forme avec les solutions ammoniacales de sels de magnésium un précipité cristallisé jaune verdâtre d'oxinate de magnésium $Mg(C_9H_6NO)_2$. Pour effectuer cette réaction, il faut ajouter NH_4Cl et NH_4OH à 1 ou 2 ml de solution d'un sel de magnésium et faire agir une solution alcoolique à 5 % de réactif. Les ions Na^+, K^+, NH_4^+ ne gênent pas la réaction et les ions Ba^{++}, Sr^{++}et Ca^{++} non plus.

4. *Réaction microcristalloscopique.* On recherche aussi l'ion Mg^{++} en utilisant la réaction de formation de $MgNH_4PO_4$, étudiée plus haut. La fig. 12 représente les cristaux de ce sel qui se forment par cristallisation lente à partir des solutions diluées. Si la cristallisa-

* En l'absence de NH_4OH, l'ion Mg^{++} donne avec Na_2HPO_4 un précipité amorphe peu caractéristique de $MgHPO_4$.

** La formule développée de l'*o*-hydroxyquinoléine (8-oxyquinoléine) est :



tion est rapide, dans le cas de solutions plus concentrées ou de solutions contenant une grande quantité de sels d'ammonium, les cristaux (fig. 13) prennent l'aspect d'étoiles ou de dendrites (formations arborescentes).

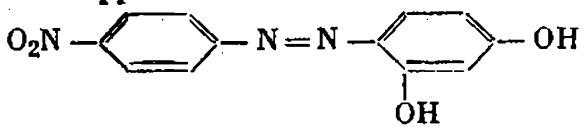
Fig. 13. Cristaux de $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ formés par cristallisation rapide

Traiter par l'ammoniaque sur un porte-objet une goutte de solution de sel de magnésium contenant un peu de NH_4Cl. A cet effet, placer le porte-objet au-dessus du goulot d'un flacon contenant NH_4OH à 25 % (la goutte par en dessous) et le tenir ainsi quelques minutes. Introduire ensuite dans la goutte un petit cristal de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ et examiner au microscope les cristaux formés.

Limite de sensibilité : 0,012 µg de Mg^{++} ; dilution limite 1 : 83 000. Les sels de potassium, de sodium et d'ammonium ne gênent pas cette réaction.

5. *Réaction colorée.* L'hydroxyde de magnésium est susceptible d'adsorber certains colorants organiques dont la coloration à l'état adsorbé diffère de celle qu'ils ont en solution. Ce fait peut être avantageusement employé pour la recherche de l'ion Mg^{++}. On peut utiliser comme réactif *p-nitrobenzèneazorésorcinol* (*le magnéson*) *.

* Sa formule développée est :



Ce colorant a en milieu alcalin une coloration rouge ou rouge violacé. Adsorbé par l'hydroxyde de magnésium, il colore ce dernier en bleu foncé.

Il est commode d'effectuer la réaction sur une *plaque à godets*, c'est-à-dire sur une plaque de porcelaine ayant des creux (fig. 14). On met dans un des godets une goutte de solution de sel de magnésium et on fait agir sur elle une ou deux gouttes de solution alcaline

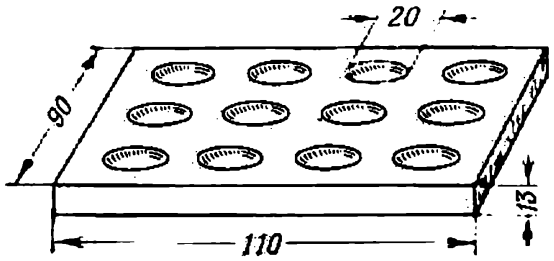


Fig. 14. Plaque à godets

de réactif. Selon la quantité de Mg^{++}, il se forme un précipité bleu ou bien le réactif rouge violacé vire au bleu, ce qui est nettement visible sur la porcelaine blanche.

L'apparition d'une coloration jaune indique que la solution étudiée a une réaction trop acide. Dans ce cas, il faut lui ajouter quelques gouttes d'une solution alcaline. S'il y a une grande quantité de sels d'ammonium, il faut les éliminer. Les ions Ca^{++}, Sr^{++} et Ba^{++} ne gênent pas la réaction * et les ions Al^{+++} et Mn^{++} non plus. La réaction permet d'identifier 0,5 μg de Mg^{++}.

6. La *réaction à la touche de Tananaev* est fondée sur le fait que l'hydroxyde de magnésium, en se dissolvant partiellement dans l'eau, lui donne un pH $\approx$ 10, pH auquel la phénolphtaléine a une couleur rouge vif.

Pour réaliser cette réaction, on porte sur une bande de papier à la phénolphtaléine une goutte de solution étudiée et une goutte de solution 2 N d'ammoniaque. Le papier se colore en rouge, ce qui dépend de la présence simultanée d'un excès de NH_4OH et de la formation d'hydroxyde de magnésium dans la réaction

$$Mg^{++} + 2NH_4OH = Mg(OH)_2 \downarrow + 2NH_4^+$$

On sèche ensuite le papier en le tenant avec précaution au-dessus d'une flamme. L'ammoniaque et l'eau se volatilisent et la coloration rouge disparaît. Si on traite maintenant le papier par une goutte d'eau, en présence de Mg^{++} il rougit de nouveau par suite de

* Outre l'hydroxyde de magnésium, le *p*-nitrobenzèneazorésorcinol forme des composés colorés avec les hydroxydes de nickel, de cobalt et de cadmium.

la dissolution partielle de $Mg(OH)_2$; en l'absence de Mg^{++}, le papier reste incolore.

La réaction en question permet l'identification de l'ion Mg^{++} en présence des cations K^+, Na^+, Ca^{++}, Sr^{++} et Ba^{++}. Les cations des IIIème, IVème et Vème groupes doivent être préalablement éliminés. L'ion NH_4^+ dont la présence empêche la formation du précipité $Mg(OH)_2$ doit être également éliminé.

7. *Comportement du cation* Mg^{++} *à l'égard des réactifs de* K^+ *et* Na^+. Après nous être familiarisés avec les principales réactions de l'ion Mg^{++}, regardons comment il se comporte vis-à-vis des réactifs de K^+ et Na^+.

a) $NaHC_4H_4O_6$ et $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ne donnent pas de précipité avec Mg^{++}. Donc, l'ion Mg^{++} *ne gêne pas l'identification de l'ion* K^+.

b) KH_2SbO_4 forme avec l'ion Mg^{++} un précipité blanc cristallisé de $Mg(H_2SbO_4)_2$ dont l'aspect ne diffère pas de celui de NaH_2SbO_4 (faire l'expérience !). Pour rechercher Na^+ par la réaction avec KH_2SbO_4, il faut donc préalablement séparer l'ion Mg^{++}. Au lieu de le faire, il est plus commode de recourir à la réaction à l'uranylacétate de zinc ou aux réactions microcristalloscopiques de Na^+, la présence de l'ion Mg^{++}, on l'a vu, ne gêne pas ces réactions.

8. Les *carbonates solubles* (ion CO_3^{--}) forment avec l'ion Mg^{++} un précipité blanc amorphe de carbonate basique de magnésium $(MgOH)_2CO_3$ qui, contrairement à Na_2CO_3, K_2CO_3 et $(NH_4)_2CO_3$, est peu soluble dans l'eau :

$$2MgSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = (MgOH)_2CO_3 \downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2 \uparrow$$

ou

$$2Mg^{++} + 2CO_3^{--} + H_2O = (MgOH)_2CO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow$$

Le précipité est soluble dans les acides et dans les solutions de sels ammoniacaux (faire l'expérience !). Il en résulte que, si on substitue le réactif $(NH_4)_2CO_3$ à Na_2CO_3, la précipitation de Mg^{++} ne sera pas totale, car la dissolution du précipité ira de pair avec sa formation :

$$2MgCl_2 + 2(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows (MgOH)_2CO_3 \downarrow + 4NH_4Cl + CO_2 \uparrow$$

Si on augmente la concentration du sel ammoniacal en en ajoutant à la solution étudiée, le précipité de $(MgOH)_2CO_3$ ne se forme pas. Vérifier expérimentalement qu'il en est bien ainsi.

On sait que $(NH_4)_2CO_3$ est le réactif général des cations du deuxième groupe qui les précipite sous forme de carbonates insolubles. Nous voyons qu'*on ne peut précipiter entièrement l'ion* Mg^{++} *avec le IIème groupe. Pour qu'il reste alors en solution avec le Ier groupe,*

on préfère réaliser la précipitation des cations du IIème groupe par le carbonate d'ammonium en présence de NH_4Cl.

On a déjà indiqué que le comportement de l'ion Mg^{++} vis-à-vis du carbonate d'ammonium en présence de NH_4Cl est la raison qui le fait classer dans le Ier groupe des cations.

§ 23. Analyse d'un mélange de cations du Ier groupe

L'étude des réactions des cations du premier groupe terminée, comparons leur comportement vis-à-vis des plus importants de leurs réactifs (*Tableau 9*, pp. 112-113).

Ce *Tableau* souligne avec une grande netteté les conclusions auxquelles nous sommes parvenus en étudiant les réactions des cations du Ier groupe, à savoir:

a) l'ion NH_4^+ gêne la recherche de l'ion K^+ et de l'ion Na^+ (réactions avec KH_2SbO_4);

b) l'identification des ions NH_4^+ et Mg^{++} n'est pas gênée par les autres cations de leur groupe;

c) l'ion K^+ peut être identifié en présence des ions Na^+ et Mg^{++};

d) l'élimination de l'ion NH_4^+ peut être obtenue par évaporation de la solution et calcination ultérieure du résidu et l'élimination de l'ion Mg^{++} par sa précipitation sous forme de $Mg(OH)_2$ par action d'une base.

La marche de l'analyse d'un mélange de cations du premier groupe, telle qu'elle ressort des réactions étudiées, est décrite en détail ci-dessous.

Il ne faut pas oublier que le but des analyses est non seulement d'identifier les ions (ou éléments) présents dans la substance étudiée, mais aussi *de déterminer lesquels parmi ces ions (ou éléments) sont les constituants principaux de la substance et lesquels non.* Dans les réactions par voie humide, on peut facilement en juger par les précipités. Par contre, la coloration de la flamme ne permet pas de tirer de telles conclusions, conclusions très importantes pour déterminer les méthodes de choix de l'analyse quantitative.

C'est pourquoi, bien que les cations Na^+ et K^+ puissent être identifiés par la méthode fractionnée en utilisant la coloration de la flamme, on ne peut en aucun cas se contenter seulement de cette réaction.

Il faut absolument rechercher les cations Na^+ et K^+ par voie humide et n'employer la coloration de la flamme qu'en tant que vérification. Une autre raison pour ne pas trop compter sur cette réaction est que dans certains cas (dans la recherche de Na^+, par exemple), il est facile de commettre une erreur du fait de l'extrême sensibilité de cette réaction.

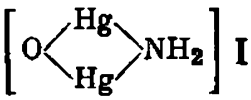
Avant de rechercher les ions, il faut déterminer la valeur du pH de la solution étudiée, puisqu'une des conditions essentielles de réalisation des réactions analytiques est d'opérer dans un milieu convenable. En outre, cette détermination fournit quelques indications sur la composition de la solution. Par exemple, une réaction faiblement acide indique la possibilité de la présence des ions NH_4^+ ou Mg^{++} dans la solution. Une réaction fortement acide (pH 2) permet de conclure à la présence dans la solution de sels acides ($NaHSO_4$) ou d'acides libres ; une forte réaction alcaline indique la présence de base libre ou de sels potassiques ou sodiques d'acides faibles (K_2CO_3 ou Na_2CO_3). Le résultat de la détermination du pH doit figurer au compte rendu de l'analyse avec les conclusions qu'il convient d'en tirer, et être présenté au chef de travaux.

MARCHE DE L'ANALYSE D'UN MÉLANGE DE CATIONS DU PREMIER GROUPE

1. *Détermination du* pH *de la solution* au moyen d'un jeu d'indicateurs ou d'un indicateur universel (v.p. 83).

2. *Recherche de* NH_4^+. Il faut commencer l'analyse par la recherche de l'ion ammonium, dont la présence gêne la découverte de K^+ et Na^+. Au contraire, ces derniers ne gênent pas la recherche de l'ion NH_4^+, car dans les conditions de l'analyse, l'ammoniac ne peut se former par chauffage avec une base qu'à partir d'un sel d'ammonium.

Pour rechercher NH_4^+, on prend une portion (1 ou 2 ml) * de solution à essayer ; on y verse un excès (3 à 5 ml) de solution de NaOH ou KOH et chauffe jusqu'à ébullition. On sent avec précaution les gaz qui se dégagent du tube à essai et on expose à ces gaz un papier tournesol rouge humecté d'eau (*ne pas toucher avec celui-ci les bords du tube à essai qui sont mouillés par la base employée*). On peut effectuer sur une autre portion de la solution la réaction de Nessler (p. 101). La formation d'un précipité rouge-brun de



I indique la présence de NH_4^+ **.

3. La *recherche* de Mg^{++} peut également être effectuée par la méthode fractionnée puisque les autres cations du premier groupe ne la gênent pas.

On ajoute à une portion de la solution NH_4OH (jusqu'à apparition d'odeur), NH_4Cl et, goutte à goutte, Na_2HPO_4. S'il ne se forme pas de précipité, on laisse reposer la solution.

---

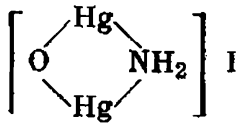
* Les volumes de solutions indiqués ici et par la suite sont approximatifs (sauf spécification contraire).

** Comme le réactif de Nessler, outre $K_2[HgI_4]$, contient une base, il donne avec les sels de magnésium un précipité blanc de $Mg(OH)_2$.

Tableau 9

Réactions des cations du Ier groupe

Réactifs	Cations			
	K^+	Na^+	NH_4^+	Mg^{++}
$NaHC_4H_4O_6$	Précipité cristallisé blanc de $KHC_4H_4O_6$	—	Précipité cristallisé blanc de $NH_4HC_4H_4O_6$	—
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	Précipité cristallisé jaune de $K_2Na[Co(NO_2)_6]$	—	Précipité cristallisé jaune de $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$	—
KH_2SbO_4	—	Précipité cristallisé blanc de NaH_2SbO_4	Précipité amorphe blanc de $HSbO_3$	Précipité cristallisé blanc de $Mg(H_2SbO_4)_2$
$CH_3COOH + (CH_3COO)_2Zn + (CH_3COO)_2UO_2$	— *	Précipité cristallisé jaunâtre de $CH_3COONa \times (CH_3COO)_2Zn \times 3(CH_3COO)_2UO_2 \times 9H_2O$	—	—
KOH, NaOH	—	—	Dégagement de NH_3	Précipité amorphe blanc de $Mg(OH)_2$

Réactif de Nessler $K_2[HgI_4] + KOH$	—	—	Précipité brun-rouge de 	Précipité amorphe blanc de $Mg(OH)_2$
$Na_2HPO_4 + NH_4OH$ en présence de NH_4Cl	—	—	—	Précipité cristallisé blanc de **$MgNH_4PO_4$**
o-Hydroxyquinoléine	—	—	—	Précipité jaune verdâtre de **$Mg(C_9H_6NO)_2$**
p-Nitrobenzèneazorésorcinol	—	—	—	**Précipité ou coloration bleu foncé**
$(NH_{42})CO_3 + NH_4Cl$	—	—	—	**Ne donne pas de précipité**
Calcination des sels	Peu volatils	Peu volatils	**Volatils**	Peu volatils
Coloration de la flamme	**Violette**	**Jaune**	—	—

* Pour des concentrations élevées de l'ion K^+, il peut se produire un précipité de $CH_3COOK \cdot (CH_3COO)_2UO_2$. *Note.* On écrit en caractères gras les réactions ou propriétés qui sont les plus caractéristiques des cations correspondants et qui servent à leur identification ou à leur séparation. Les tirets indiquent l'absence de précipité (ou de coloration).

Un précipité cristallisé blanc de $MgNH_4PO_4$ indique la présence de Mg^{++}.

A la place de cette réaction, on peut effectuer sur une goutte de solution la réaction microcristalloscopique de Mg^{++} en opérant comme il est indiqué au § 22, point 4, ou le rechercher en faisant la réaction au *p*-nitrobenzèneazorésorcinol (§ 22, point 5) ou la réaction à l'*o*-hydroxyquinoléine (§ 22, point 3).

4. *Elimination de* NH_4^+. Dans le cas où l'ion NH_4^+ est présent *, il est nécessaire de l'éliminer avant la recherche de K^+. A cet effet, on transvase toute la solution dans une capsule de porcelaine, on l'évapore à sec et on calcine le résidu jusqu'à cessation des « fumées » blanches. Cela étant fait, on dissout quelques parcelles du résidu sec dans de l'eau et on essaie avec le réactif de Nessler. Après s'être assuré de la totale élimination de NH_4^+, on garde un peu de résidu sec pour l'essai à la flamme (voir ci-dessous) et dissout le reste dans une petite quantité (2 à 3 ml) d'eau chaude (si on prend une trop grande quantité d'eau, on obtient une solution très diluée et les réactions de K^+ et Na^+ peuvent ne pas réussir).

Lors de l'évaporation, les sels de magnésium s'hydrolysent, ce qui a pour résultat la formation d'un sel basique MgOHCl peu soluble dans l'eau (de couleur blanche) ; c'est pourquoi si le résidu de la calcination ne se dissout pas dans l'eau, il faut le filtrer ; on abandonne ensuite le précipité. On recherche dans le filtrat obtenu les ions K^+ et Na^+ comme il est indiqué ci-dessous.

5. *Recherche de* K^+. On détermine au moyen de papier tournesol la réaction de la solution obtenue **. On effectue sur une portion (~1 ml) la réaction avec $Na_3[Co(NO_2)_6]$; si le précipité ne se forme pas immédiatement, on laisse reposer la solution. Le précipité jaune de $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ indique la présence de K^+.

On peut également évaporer une goutte de solution jusqu'à siccité sur un porte-objet ; après refroidissement, on traite le résidu sec par une goutte de réactif de K^+ (v.p. 95) et on examine le précipité au microscope au bout de 1 ou 2 minutes. La formation de

---

* En l'absence de l'ion NH_4^+, cette opération devient inutile et on peut passer directement à la recherche des ions K^+ et Na^+. Il faut se rappeler que dans l'analyse systématique, l'ion NH_4^+ est introduit dans la solution à analyser lors de la précipitation des cations du IIème groupe par $(NH_4)_2CO_3$.

Il faut se rappeler également que, au lieu d'éliminer l'ion NH_4^+, on peut le recombiner dans des molécules non dissociées de $(CH_2)_6N_4$ (v. p. 104).

** La réaction de la solution se détermine en portant avec un agitateur une goutte de solution sur une bande de papier tournesol bleu (ou rouge). Si la solution est acide, il faut ajouter un peu de CH_3COONa lors de la recherche de K^+ par action de $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

cristaux cubiques noirs du sel complexe $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ confirme la présence de l'ion K^+ *.

6. *Recherche de* Na^+. On prend 0,5 ml de solution d'uranylacétate de zinc et verse 2 ou 3 gouttes (pas plus) de la solution neutre étudiée ; on frotte les parois du tube à essai avec un agitateur. Un précipité cristallisé jaunâtre d'acétate triple d'uranyle sodico-zincique indique la présence de Na^+.

Si la solution contient beaucoup de K^+, il peut se former un précipité cristallisé de $CH_3COOK \cdot (CH_3COO)_2UO_2$. Aussi, en présence de K^+, faut-il diluer la solution étudiée à deux fois son volume avec de l'eau distillée et, après avoir bien mélangé, effectuer la réaction avec la solution diluée. Le précipité de sel double $CH_3COOK \cdot (CH_3COO)_2UO_2$ obtenu est facile à distinguer du précipité que donne Na^+ lorsqu'on examine une goutte de liquide trouble au microscope. Alors que le précipité formé par Na^+ est constitué de cristaux octaédriques ou tétraédriques (v. fig. 8, p. 99), les cristaux de $CH_3COOK \times \times (CH_3COO)_2UO_2$ ont l'aspect d'aiguilles.

On peut aussi évaporer à sec une goutte de solution sur un porte-objet, traiter après refroidissement le résidu sec par une goutte de solution d'uranylacétate et observer le précipité au microscope au bout d'une à deux minutes.

La formation de cristaux de $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$ (v. fig. 8) indique la présence de Na^+.

Note. En l'absence de Mg^{++}, on peut aussi se servir, pour la recherche de Na^+, de la réaction avec KH_2SbO_4 (§ 20). La formation d'un *précipité cristallisé* de NaH_2SbO_4 indique la présence d'ion Na^+. En présence de Mg^{++}, cette réaction ne peut être utilisée qu'après son élimination, puisque Mg^{++} donne avec KH_2SbO_4 un précipité cristallisé blanc de $Mg(H_2SbO_4)_2$ qui ne se distingue pas par son aspect de NaH_2SbO_4. Pour séparer Mg^{++}, on transvase la solution dans une capsule de porcelaine, *on ajoute une solution de potasse* KOH *jusqu'à réaction fortement alcaline* (on peut l'ajouter puisque l'ion K^+ a déjà été recherché) et, après ébullition, on filtre le précipité de $Mg(OH)_2$. Avant de rechercher Na^+, il est nécessaire de neutraliser le filtrat alcalin obtenu par HCl. Pour ce faire, le mieux est d'opérer comme suit. On ajoute d'abord HCl jusqu'à réaction acide, on évapore la solution à sec dans une capsule de porcelaine et on calcine légèrement le résidu pour éliminer l'excès de HCl. Après refroidissement, on reprend le résidu de calcination (KCl et NaCl) par 1 à 2 ml d'eau, on filtre et identifie Na^+ en faisant agir KH_2SbO_4.

7. *Réactions témoins pour* K^+ *et* Na^+. Il est bon de confirmer les conclusions auxquelles on est arrivé sur la présence de K^+ et Na^+ par les colorations de la flamme, en observant celle-ci à l'œil nu (identification de Na^+) et à travers une solution d'indigo ou un verre bleu (identification de K^+).

Recherche des ions K^+ et Na^+ par la méthode fractionnée. Dans le cas où la solution étudiée contient des cations des groupes II-V, ceux-ci sont, on le sait, précipités l'un après l'autre. On recherche les cations du premier groupe dans la solution qui reste après leur élimination. Les réactions de séparation s'accompagnent toujours de la perte d'une partie des ions qui devraient rester dans la solution, mais qui sont partiellement entraînés

* Rappelons que ces deux réactions sont également données par l'ion NH_4^+ ; si celui-ci n'a pas été entièrement éliminé de la solution, on prendra pour K^+ des sels provenant de NH_4^+.

dans le précipité par suite de l'adsorption et d'autres causes (v. § 41). La concentration des cations du premier groupe dans la solution se trouve donc fortement diminuée au moment où on les recherche. Si on tient compte que les réactions des ions K^+ et Na^+ sont relativement peu sensibles, il devient clair qu'on peut parfois « perdre » ces ions au cours de l'analyse systématique. Pour se protéger contre cette erreur, il faut, si on n'a pas trouvé d'ions K^+ et Na^+ dans l'analyse systématique, essayer de les identifier par la *méthode fractionnée*, c'est-à-dire directement sur des portions isolées de la solution primitive.

a) *Recherche de l'ion* K^+. On ajoute (dans le cas de la présence de l'ion ammonium) * à 1-2 ml de solution étudiée un volume égal d'une solution à 40 % de formaldéhyde CH_2O, qui fixe les ions NH_4^+ en les recombinant dans les molécules non dissociées d'urotropine $(CH_2)_6N_4$ (p. 104). On ajoute ensuite dans le même tube à essai une goutte de phénolphtaléine et, goutte à goutte, une solution de Na_2CO_3 *chimiquement pur* jusqu'à ce que la teinte vire au rouge. On neutralise ainsi l'acide qui se forme dans la réaction entre l'ion NH_4^+ et le formol et on précipite les cations des autres groupes en même temps que l'ion Mg^{++}. On filtre et rejette le précipité formé (constitué de carbonates, carbonates basiques et hydroxydes). On acidifie le filtrat par l'acide acétique 2 N jusqu'à disparition de la coloration rouge de la phénolphtaléine et on y recherche K^+ par la réaction avec $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

b) *Recherche de l'ion* Na^+. On ajoute K_2CO_3 *chimiquement pur* à une autre portion de la solution étudiée et, après s'être assuré que la précipitation est totale, on filtre le précipité et on le jette. On acidifie légèrement le filtrat avec de l'acide acétique 2 N (vérifier au tournesol). Après quoi, on ajoute 2 à 3 gouttes de solution obtenue à $\sim$0,5 ml d'une solution d'uranylacétate de zinc. La précipitation de cristaux ayant au microscope la forme d'octaèdres (v. fig. 8) indique la présence de l'ion Na^+. En son absence, il peut se former des cristaux aciculaires de $CH_3COOK \cdot (CH_3COO)_2UO_2$.

Les réactions considérées exigent l'emploi de Na_2CO_3 *et* K_2CO_3 *chimiquement purs et ne contenant pas l'ion recherché en tant qu'impureté.*

QUESTIONS ET PROBLÈMES

1. Peut-on précipiter tous les cations du premier groupe par un seul réactif?
2. Quelles conditions doivent être observées pour la recherche de l'ion K^+ par la réaction avec $NaHC_4H_4O_6$ et pourquoi?
3. Pourquoi ne peut-on rechercher l'ion K^+ par action de $Na_3[Co(NO_2)_6]$ en milieu alcalin? Comment faut-il opérer pour réaliser cette réaction dans le cas où la solution contient un excès d'acide fort?
4. Quelles conditions doivent être observées pour la recherche de l'ion Na^+ par action de KH_2SbO_4? Comment les acides et les sels ammoniacaux agissent-ils sur ce réactif?
5. Avec quelles réactions recherche-t-on l'ion ammonium? Comment et pourquoi l'élimine-t-on de la solution?
6. Quelles réactions distinguent l'ion Mg^{++} des autres cations du premier groupe? Pourquoi le rattache-t-on au Ier groupe et non au IIème groupe?
7. Ecrire l'équation de la réaction de Mg^{++} sur le phosphate acide de sodium en présence de NH_4OH. Pourquoi ajoute-t-on NH_4Cl pour effectuer cette réaction?

---

* En l'absence d'ammonium, l'addition de formol est superflue. Dans ce cas, on agit sur la solution à étudier par Na_2CO_3 chimiquement pur en présence de phénolphtaléine, etc. On peut aussi éliminer NH_4^+ par évaporation et calcination du filtrat qui reste après précipitation par Na_2CO_3.

8. Peut-on employer une base pour rechercher l'ion Mg^{++}? Quels cations du Ier groupe peuvent empêcher cette réaction?

9. Comment sépare-t-on l'ion Mg^{++} des autres cations du premier groupe? Dans quel but fait-on cette séparation? Peut-on la réaliser avant l'élimination des sels ammoniacaux?

10. Quels cations du premier groupe gênent la recherche de l'ion K^+? celle de l'ion Na^+ par action de KH_2SbO_4?

11. Etablir le schéma de la marche systématique de l'analyse d'un mélange de tous les cations du premier groupe pour le cas où on ne dispose que de KH_2SbO_4 comme réactif de Na^+.

12. Avec quoi peut-on neutraliser les solutions acides dans la recherche de l'ion K^+? de l'ion Na^+?

13. Au cours d'une analyse, on a négligé de contrôler que les sels d'ammonium avaient été complètement éliminés. Quelles erreurs cela peut entraîner dans les résultats de l'analyse?

14. Enoncer les réactions des cations du premier groupe à l'aide desquelles on peut réaliser (par voie humide) l'analyse du mélange par la méthode fractionnée.

CHAPITRE III

DEUXIÈME GROUPE DES CATIONS

GÉNÉRALITÉS

En étudiant le IIème groupe des cations, nous rencontrerons de nombreux cas de précipitation d'un ion ou d'un groupe d'ions sous forme de composés peu solubles. Pour savoir effectuer cette opération essentielle de l'analyse qualitative, il est nécessaire de se familiariser avec la théorie du processus de précipitation et du processus inverse : la dissolution des précipités.

§ 24. Produit de solubilité

On a étudié aux §§ 11 et 12 des exemples d'équilibre ionique dans les solutions d'électrolytes. Ces solutions sont des *systèmes homogènes*. Dans la pratique de l'analyse, on a également affaire à des systèmes plus complexes, *systèmes hétérogènes*. Tel est le cas, par exemple, du système constitué d'une solution saturée et d'un précipité du corps correspondant.

Les différents constituants d'un système hétérogène isolés les uns des autres par des surfaces de séparation s'appellent *phases*. Par exemple, le précipité et la solution saturée représentent des phases différentes du système hétérogène.

Il est évident que dans les réactions de précipitation qui se déroulent au cours de l'analyse, nous avons affaire à des systèmes hétérogènes, aussi leur étude est-elle très importante pour la chimie analytique ; nous les analyserons plus en détail.

Supposons que nous mettions un sel peu soluble, AgCl par exemple, en contact avec de l'eau. Les ions Ag^+ et Cl^-, éléments de l'édifice cristallin de ce sel, éprouvent l'attraction des dipôles d'eau voisins et vont être graduellement arrachés à la surface des cristaux pour passer dans la solution sous forme d'ions hydratés. A côté de ce processus de dissolution, il se produit un processus inverse : précipitation de AgCl à partir de la solution. Dans leurs déplacements dans la solution, les hydrates d'ions Ag^+ et Cl^- formés entrent en contact avec la surface des cristaux de AgCl et, éprouvant l'attraction des ions de signe opposé du réseau cristallin, se déshydratent dans certains cas ; les ions se déposent à nouveau à la surface des cristaux. Ceci est représenté schématiquement fig. 15.

Le déroulement de ces processus antagonistes conduit, comme toujours, à un état d'équilibre dynamique dans lequel le nombre des ions Ag^+ et Cl^- qui quittent par unité de temps l'unité de surface de la phase solide est égal à celui des ions qui se déposent sur celle-ci. Quand cet équilibre est établi, l'accumulation des ions Ag^+ et Cl^- dans la solution et la dimi iution de la phase solide

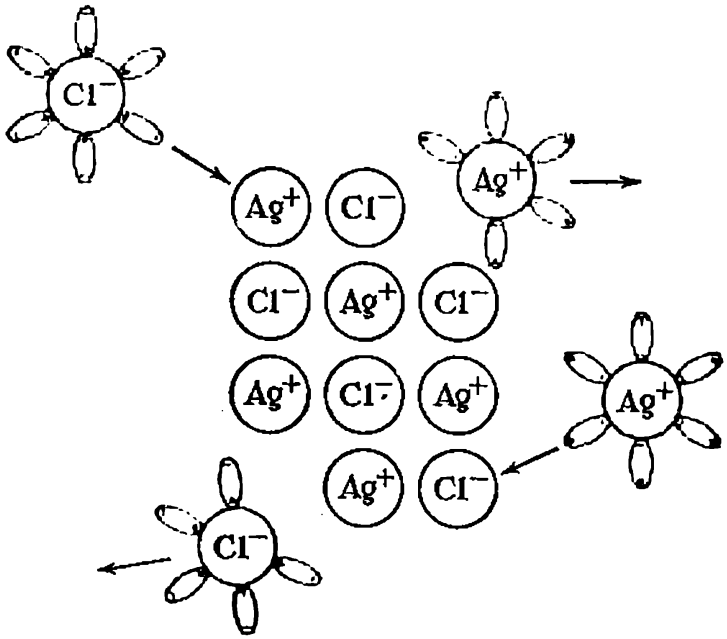


Fig. 15. Schéma du processus de dissolution de AgCl

cessent, et on se trouve en présence d'une solution saturée. Par conséquent, on dit qu'une *solution est saturée quand elle se trouve en état d'équilibre dynamique avec la phase solide correspondante.*

Pour établir la loi générale qui gouverne cet équilibre, écrivons l'expression des vitesses de passage des ions Ag^+ et Cl^- dans la solution (v_1) et de leur dépôt à la surface des cristaux de AgCl (v_2).

La vitesse v_1 (c'est-à-dire la quantité d'ions Ag^+ et Cl^- cédés à la solution par l'unité de surface de la phase solide dans l'unité de temps) est proportionnelle au nombre des ions qui se trouvent sur l'unité de surface. On peut supposer que ce nombre des ions ne varie pas avec le temps. Aussi peut-on admettre que la vitesse de dissolution soit constante à une température donnée:

$$v_1 = k_1$$

La vitesse de dépôt v_2 des ions Ag^+ et Cl^- à la surface des cristaux de AgCl dépend du nombre de collisions des ions Ag^+ et Cl^- avec l'unité de surface dans l'unité de temps. S'il n'existait pas dans la solution de forces interioniques réduisant la vitesse de dépla-

cement des ions (et donc le nombre de chocs), le nombre de collisions serait proportionnel aux concentrations des ions Ag^+ et Cl^- dans la solution. Pour tenir compte de l'action de ces forces, il faut évidemment remplacer les concentrations des ions par leurs activités. Donc,

$$v_2 = k_2 \cdot a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

où k_2 est un coefficient de proportionnalité, c'est-à-dire une grandeur constante à température donnée.

A l'équilibre

$$v_2 = v_1$$

c'est-à-dire

$$k_2 \cdot a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = k_1$$

$$a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = \frac{k_1}{k_2} = Ps_{AgCl} \qquad (1)$$

Ainsi, *le produit des activités des ions d'un électrolyte peu soluble en solution saturée est une grandeur constante si la température est constante*. Comme cette constante caractérise l'aptitude de ce corps à se dissoudre, on l'appelle *constante du produit de solubilité* ou simplement *produit de solubilité* du sel et on la désigne par Ps *.

A strictement parler, il n'est pas tout à fait exact d'admettre que le nombre des ions Ag^+ et Cl^- par unité de surface de la phase solide reste constant.

En effet, au cours de la précipitation, les cristaux adsorbent (c'est-à-dire retiennent à leur surface) ceux des ions communs (Ag^+ ou Cl^-) qui se trouvent en excès dans la solution. Comme la quantité des ions adsorbés dépend de leur concentration dans la solution, la variation de cette dernière entraîne une certaine variation du nombre des ions Ag^+ et Cl^- par unité de surface de la phase solide. Il est toutefois facile de montrer que cette variation n'a aucune influence sur la conclusion définitive.

Examinons à cet effet les conditions d'équilibre pour chacun des ions.

1. La vitesse v_1 de passage des ions Ag^+ dans la solution est proportionnelle au nombre de ces ions par unité de surface de la phase solide (n_1), c'est-à-dire

$$v_1 = k_1 \cdot n_1$$

La vitesse v_2 de dépôt des ions Ag^+ est proportionnelle :

a) au nombre de collisions des ions Ag^+ avec l'unité de surface de la phase solide (n_1) par unité de temps et, par conséquent, à a_{Ag^+} ;

b) au nombre des ions Cl^- (qui attirent les ions Ag^+) par unité de surface (n_2) ; d'où

$$v_2 = k_2 \cdot n_2 \cdot a_{Ag^+}$$

A l'équilibre

$$v_1 = v_2$$

c'est-à-dire

$$k_1 \cdot n_1 = k_2 \cdot n_2 \cdot a_{Ag^+} \qquad (2)$$

* On désigne aussi le produit de solubilité par L_p, Δ, Sp.

2. De la même façon, pour les ions Cl^-, la vitesse v_3 de leur passage dans la solution est égale à

$$v_3 = k_3 \cdot n_2$$

La vitesse v_4 de dépôt de ces ions à la surface de la phase solide est égale à

$$v_4 = k_4 \cdot n_1 \cdot a_{Cl^-}$$

Dans les conditions d'équilibre

$$v_3 = v_4$$

ou

$$k_3 \cdot n_2 = k_4 \cdot n_1 \cdot a_{Cl^-} \qquad (3)$$

Pour tirer des expressions partielles (2) et (3), obtenues pour les ions considérés séparément, l'équation globale de l'équilibre pour tout le système, multiplions ces expressions terme à terme:

$$k_1 \cdot n_1 \cdot k_3 \cdot n_2 = k_2 \cdot n_2 \cdot a_{Ag^+} \cdot k_4 \cdot n_1 \cdot a_{Cl^-}$$

Les grandeurs n_1 et n_2 qui se trouvent dans les deux membres de l'équation globale se réduisent. Ainsi, quelles que soient les quantités d'ions Ag^+ et Cl^- par unité de surface des cristaux de AgCl et quelles que soient leurs variations au cours de la précipitation, cela n'a aucune influence sur le résultat final.

En effet, si nous faisons passer les constantes k_2 et k_4 dans le membre gauche de l'équation, nous obtenons:

$$\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

Si nous exprimons le rapport des constantes $\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}$ par Ps_{AgCl}, nous obtenons l'équation (1).

Si dans l'équation de dissociation d'un électrolyte, les coefficients des différents ions n'égalent pas l'unité, les valeurs de leurs activités entrent dans l'expression du produit de solubilité avec des puissances égales aux coefficients correspondants, par exemple:

$$Ps_{Ca_3(PO_4)_2} = a^3_{Ca^{++}} \cdot a^2_{PO_4^{---}}$$

Comme les activités des ions sont égales à leurs concentrations multipliées par les coefficients d'activité (p. 65), l'expression de Ps_{AgCl} peut s'écrire ainsi:

$$Ps_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \cdot f_{Ag^+} \cdot f_{Cl^-}$$

AgCl étant un corps difficilement soluble, la concentration des ions dans sa solution saturée est frès faible et les forces interioniques ne jouent pratiquement aucun rôle. On peut donc sans erreur notable prendre f_{Ag^+} et f_{Cl^-} égaux à l'unité. Nous obtenons alors l'équation approchée:

$$Ps_{AgCl} \approx [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

dont on se sert habituellement dans la pratique.

Dans le cas des électrolytes facilement solubles, les valeurs des coefficients d'activité n'égalent pas l'unité et on ne peut remplacer l'activité des ions par leur concentration.

On ne peut pas non plus le faire pour des électrolytes peu solubles (comme AgCl) dans le cas où la solution contient d'autres électrolytes forts. Cependant, les calculs fondés sur le principe du produit de solubilité ne requièrent pas une grande précision, et l'emploi des activités est peu commode. Aussi remplace-t-on dans la majorité des cas l'activité par la concentration, même en présence d'électrolytes forts en négligeant l'erreur possible.

Malgré cette simplification, la règle du produit de solubilité a la plus grande importance en chimie analytique. L'application de cette règle permet de résoudre beaucoup de problèmes assez complexes qui surgissent dans la pratique de l'analyse et les conclusions qu'on en tire sont presque toujours vérifiées *qualitativement* par l'expérience. Nous nous servirons donc par la suite de la règle du produit de solubilité sous sa forme simplifiée, c'est-à-dire sans tenir compte des coefficients d'activité, et nous n'aurons recours à ces derniers que dans les cas où cela sera absolument nécessaire.

Pour trouver le produit de solubilité d'un électrolyte peu soluble quelconque, il faut déterminer sa solubilité à une température donnée. Connaissant cette dernière, il est facile de calculer la valeur du Ps *.

Exemple 1. Calculer Ps_{AgCl}, sachant qu'à 25° la solution saturée de AgCl contient 0,0018 g ($1,8 \cdot 10^{-3}$) de ce sel par litre.

Solution. Cherchons la concentration molaire de la solution saturée de AgCl. Le poids moléculaire de AgCl étant égal à 143,3, nous obtenons:

$$c_{AgCl} = \frac{1,8 \cdot 10^{-3}}{143,3} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

Comme chaque molécule-gramme de AgCl donne en solution 1 ion-g de Ag^+ et autant de Cl^-, les concentrations de ceux-ci dans la solution saturée de AgCl sont identiques. Donc,

$$Ps_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 1,25 \cdot 10^{-5} = 1,56 \cdot 10^{-10}$$

Exemple 2. Calculer le produit de solubilité du chromate d'argent ($Ps_{Ag_2CrO_4}$) sachant qu'à 25° sa solution saturée contient environ $4,3 \cdot 10^{-2}$ g de ce sel par litre.

Solution.

$$c_{Ag_2CrO_4} = \frac{4,3 \cdot 10^{-2}}{331,8} \approx 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

* Si la solubilité de l'électrolyte n'est pas assez faible pour qu'on puisse ne pas tenir compte de l'action des forces interioniques, il est nécessaire, pour déterminer Ps, de calculer la force ionique μ de la solution et la valeur des coefficients d'activité des ions. La marche des calculs dans ce cas sera étudiée dans l'exemple 1, pp. 128-129.

Comme chaque molécule-gramme de Ag_2CrO_4 donne en solution 1 ion-g de CrO_4^{--} et 2 ion-g de Ag^+, nous avons:

$$[CrO_4^{--}] = 1{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l}$$

$$[Ag^+] = 2{,}6 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l}$$

D'où

$$Ps_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{--}] = (2{,}6 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-4} = 9 \cdot 10^{-12}$$

Il faut attirer l'attention sur le fait que, bien que la solubilité de AgCl ($1{,}25 \cdot 10^{-5}$) soit moindre que celle de Ag_2CrO_4 ($1{,}3 \cdot 10^{-4}$), le produit de solubilité de AgCl ($1{,}56 \cdot 10^{-10}$) est plus grand que celui de Ag_2CrO_4 ($9 \cdot 10^{-12}$). Cela s'explique par le fait que dans le calcul de $Ps_{Ag_2CrO_4}$ on doit élever au carré une grandeur si faible qu'est la concentration des ions Ag^+ ($2{,}6 \cdot 10^{-4}$), ce qui ne se produit pas pour le calcul de Ps_{AgCl}. On ne peut donc juger de la solubilité comparée d'électrolytes à partir de la valeur de leur produit de solubilité que lorsque leurs formules sont du même type, comme c'est le cas de AgCl, $BaSO_4$, $CaCO_3$ ou de Ag_2CrO_4, Ag_2CO_3, PbI_2.

Exemple 3. Calculer Ps_{CaSO_4} à partir de la solubilité de $CaSO_4$ égale à 2 g/l (à la température ambiante).

Solution. Ce cas se distingue de ceux qui ont été étudiés plus haut par le fait que la solubilité de $CaSO_4$ est assez grande pour qu'on ne puisse prendre les coefficients d'activité des ions égaux à l'unité. Pour les trouver, calculons d'abord la force ionique de la solution. A cet effet, commençons par déterminer la concentration molaire de la solution saturée. Elle est égale à

$$c_{CaSO_4} = \frac{2}{136} = 0{,}015 = 1{,}5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Donc,

$$[Ca^{++}] = [SO_4^{--}] = 1{,}5 \cdot 10^{-2} \text{ ion-g/l}$$

et

$$\mu = \frac{1}{2}([Ca^{++}] \cdot 2^2 + [SO_4^{--}] \cdot 2^2) =$$

$$= \frac{1}{2}(1{,}5 \cdot 10^{-2} \cdot 4 + 1{,}5 \cdot 10^{-2} \cdot 4) = 0{,}06$$

Le *Tableau 6* (p. 68) nous donne :

$$f_{Ca^{++}} = f_{SO_4^{--}} = 0{,}44$$

Donc *,

$$Ps_{CaSO_4} = [Ca^{++}] \cdot [SO_4^{--}] \cdot f_{Ca^{++}} \cdot f_{SO_4^{--}} = (1{,}5 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}44)^2 = 4 \cdot 10^{-5}$$

---

* Le résultat obtenu diffère de la valeur de Ps_{CaSO_4} trouvée expérimentalement, $6{,}1 \cdot 10^{-5}$, parce que les données du *Tableau 6* représentent les valeurs moyennes des coefficients d'activité, lesquels diffèrent quelque peu selon les ions. Si on calcule Ps_{CaSO_4} sans tenir compte des coefficients d'activité, on obtient $2{,}25 \cdot 10^{-4}$, c'est-à-dire une valeur différente de celle qu'on trouve expérimentalement.

Il est clair qu'il est aussi facile de résoudre le problème inverse : calculer, à partir d'une valeur donnée du produit de solubilité, la solubilité de l'électrolyte correspondant en moles et en grammes par litre.

Exemple 4. Quelle est la solubilité de $Mg(OH)_2$ à 25° étant donné que son produit de solubilité est égal à $5 \cdot 10^{-12}$?

Solution. Appelons x la solubilité cherchée en moles par litre. Ces x moles de $Mg(OH)_2$, en passant dans la solution, y créent les concentrations ioniques suivantes :

$$[Mg^{++}] = x\,; \quad [OH^-] = 2x$$

d'où

$$Ps_{Mg[OH]_2} = [Mg^{++}] \cdot [OH^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 5 \cdot 10^{-12}$$

ou

$$4x^3 = 5 \cdot 10^{-12} \text{ et}$$

$$x = \sqrt[3]{1{,}25 \cdot 10^{-12}} \approx 1{,}1 \cdot 10^{-4} \text{ mole/l}$$

Pour passer à la solubilité exprimée en grammes par litre, multiplions la valeur trouvée par le poids moléculaire de $Mg(OH)_2$, soit 58,3. Nous obtenons :

$$y = 1{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot 58{,}3 \approx 6{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$$

Exemple 5. Connaissant le produit de solubilité de $AgBrO_3$, soit $5{,}77 \cdot 10^{-5}$ (à 25°), calculer la solubilité de ce sel.

Solution. Ce cas se distingue de celui qui vient d'être étudié par le fait que la valeur du produit de solubilité est ici relativement élevée, en sorte qu'on ne peut pas ne pas tenir compte des coefficients d'activité. Pour calculer la force ionique de la solution, cherchons d'abord les concentrations approchées des ions par la formule simplifiée

$$Ps_{AgBrO_3} \approx [Ag^+] \cdot [BrO_3^-]$$

Comme $[Ag^+] = [BrO_3^-]$, nous trouvons :

$$[Ag^+] = [BrO_3^-] = \sqrt{5{,}77 \cdot 10^{-5}} = 7{,}59 \cdot 10^{-3} \approx 0{,}008 \text{ ion-g/l}$$

Donc,

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}008 \cdot 1^2 + 0{,}008 \cdot 1^2) = 0{,}008$$

Le *Tableau 6* (p. 68) nous donne :

$$f_{Ag^+} = f_{BrO_3^-} = 0{,}90$$

Cherchons maintenant une valeur plus précise de la solubilité de $AgBrO_3$. Appelons-la x ; remarquons que $[Ag^+] = [BrO_3^-] = x$. Nous avons :

$$[Ag^+] \cdot [BrO_3^-] \cdot f_{Ag^+} \cdot f_{BrO_3^-} = x^2 \cdot 0{,}90^2 = 5{,}77 \cdot 10^{-5}$$

d'où

$$x = \frac{\sqrt{5{,}77 \cdot 10^{-5}}}{0{,}90} = \frac{7{,}59 \cdot 10^{-3}}{0{,}90} = 8{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

Passons à la solubilité exprimée en grammes/litre. Nous obtenons :

$$y = 8{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot 235{,}8 = 1{,}98 \text{ g/l}$$

Si nous n'avions pas tenu compte des coefficients d'activité dans le calcul de la solubilité, nous aurions obtenu

$$y = 7{,}59 \cdot 10^{-3} \cdot 235{,}8 = 1{,}79 \text{ g/l}$$

Les valeurs numériques des produits de solubilité des électrolytes peu solubles les plus importants sont rassemblées dans l'*Appendice IV*, p. 575.

§ 25. Action des ions communs sur la solubilité. Effet de sel

Conformément à la règle du produit de solubilité, *au moment où le produit des concentrations* (plus exactement *des activités) des ions (produit ionique) d'un électrolyte peu soluble donné atteint la valeur du produit de solubilité de celui-ci à une température considérée, la solution devient saturée par rapport à cet électrolyte.*

Au contraire, si le produit ionique est inférieur au produit de solubilité, la solution a une concentration plus faible qu'à l'état de saturation et elle n'est pas saturée.

Il est également facile de comprendre que si le produit ionique est supérieur au produit de solubilité, la solution devient sursaturée et doit, tôt ou tard, déposer une partie du corps correspondant sous forme de phase solide (précipité).

En effet, si nous augmentons la concentration des ions de l'électrolyte, nous accélérons par là même la vitesse de dépôt de ses ions à la surface de la phase solide. Quand le produit ionique atteint la valeur de Ps, les deux vitesses (de dissolution et de dépôt) deviennent égales. Si le produit ionique s'élève encore et dépasse la valeur du produit de solubilité, le processus de dépôt l'emporte sur le processus de dissolution et le précipité doit se former dans la solution. Ainsi, nous avons pour AgCl :

en solution non saturée :

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] < Ps_{AgCl}$$

en solution saturée :

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = Ps_{AgCl}$$

en solution sursaturée :

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] > Ps_{AgCl}$$

On comprend facilement par ce qui précède qu'on peut saturer ou même sursaturer la solution d'un électrolyte quelconque en y ajoutant un électrolyte homo-ionique (à ion commun)

En effet, si on ajoute par petites quantités HCl ou KCl à une solution non saturée de AgCl, le produit ionique qui était au début inférieur à Ps_{AgCl} (c'est-à-dire $< 1{,}56 \cdot 10^{-10}$ à 25°), atteint progressivement cette valeur et finalement la dépasse. La solution non saturée devient donc saturée, puis sursaturée.

Ainsi, *la solubilité des électrolytes peu solubles s'abaisse quand on introduit dans leurs solutions des électrolytes forts quelconques à ion commun.*

Pour s'assurer expérimentalement qu'il en est bien ainsi, prenons au lieu de AgCl un sel plus soluble, du chlorate de potassium $KClO_3$ par exemple ; l'action de l'ion commun est plus nette dans ce cas.

Ajoutons peu à peu à une solution saturée de $KClO_3$ une solution concentrée de KCl ou de $NaClO_3$, en mélangeant constamment le contenu du becher. Au bout d'un certain temps, il se forme un précipité cristallisé blanc qui, à l'examen, s'avère être $KClO_3$.

Ainsi, en plein accord avec la règle du produit de solubilité, la solubilité de $KClO_3$ est plus faible en présence de KCl ou de $NaClO_3$ que dans l'eau pure. On observe ce phénomène dans les autres cas analogues.

L'expérience montre que les sels homo-ioniques ne sont pas les seuls à agir sur la solubilité des électrolytes ; les sels ne présentant pas d'ions communs (hétéro-ioniques) ont également une action, mais généralement ils élèvent la solubilité. C'est ainsi que les recherches de Tananaev et de Mizetskaïa ont montré que la solubilité de $PbSO_4$ augmente en présence de sels tels que KNO_3, $NaNO_3$, et ceci d'autant plus que la concentration du sel correspondant est plus forte. Le phénomène décrit est appelé *effet de sel.*

Comme nous n'introduisons pas avec KNO_3 ou $NaNO_3$ d'ions capables de fixer les ions Pb^{++} ou SO_4^{--} (puisque $Pb(NO_3)_2$ ainsi que K_2SO_4 et Na_2SO_4 sont des électrolytes forts), l'élévation de la solubilité de $PbSO_4$ ne peut être expliquée du point de vue de la règle du produit de solubilité sous sa forme simplifiée :

$$[Pb^{++}] \cdot [SO_4^{--}] = Ps_{PbSO_4}$$

Mais elle s'explique facilement si on part de l'équation exacte :

$$[Pb^{++}] \cdot [SO_4^{--}] \cdot f_{Pb^{++}} \cdot f_{SO_4^{--}} = Ps_{PbSO_4}$$

qu'il est plus facile de représenter sous la forme :

$$[Pb^{++}] \cdot [SO_4^{--}] = \frac{Ps_{PbSO_4}}{f_{Pb^{++}} \cdot f_{SO_4^{--}}}$$

En effet, dans cette équation, la valeur de Ps_{PbSO_4} est rigoureusement constante. Quant aux coefficients d'activité $f_{Pb^{++}}$ et $f_{SO_4^{--}}$,

ils s'abaissent quand on ajoute dans la solution des ions quelconques du fait de la croissance des forces interioniques. Aussi, confor-

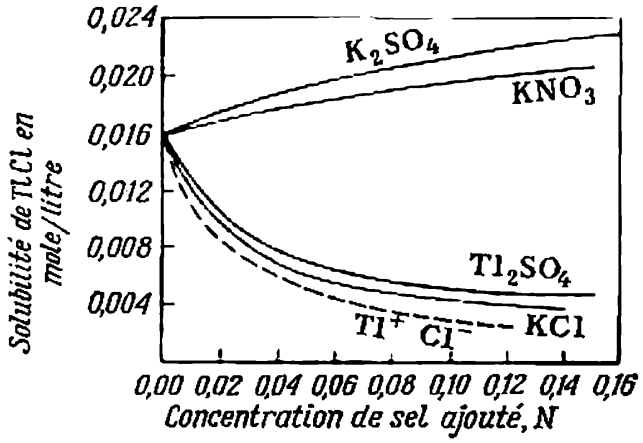


Fig. 16. Solubilité de TlCl en présence d'ions étrangers et d'ions communs

mément à l'expérience, le produit $[Pb^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$ et, par conséquent, la solubilité du sulfate de plomb augmentent.

La cause physique de ce fait est compréhensible : gênés dans leurs mouvements par les forces interioniques, les ions Pb^{++} et SO_4^{--} rencontreront moins souvent la surface des cristaux de $PbSO_4$. Le processus de dissolution l'emportera donc sur le processus de précipitation des ions en solution.

Il est évident que les coefficients d'activité des ions doivent diminuer également dans les cas où nous introduisons des électrolytes homoioniques dans la solution, c'est-à-dire que l'effet de sel doit se faire sentir dans ces cas. Mais cet effet est habituellement dissimulé par l'action antagoniste de l'ion commun et peut, par conséquent, ne pas être pris en considération dans l'étude *qualitative* du phénomène. L'étude *quantitative* montre que dans ces cas la diminution de la solubilité trouvée expérimentalement est moindre que celle que l'on calcule à partir du produit de solubilité sous sa forme simplifiée.

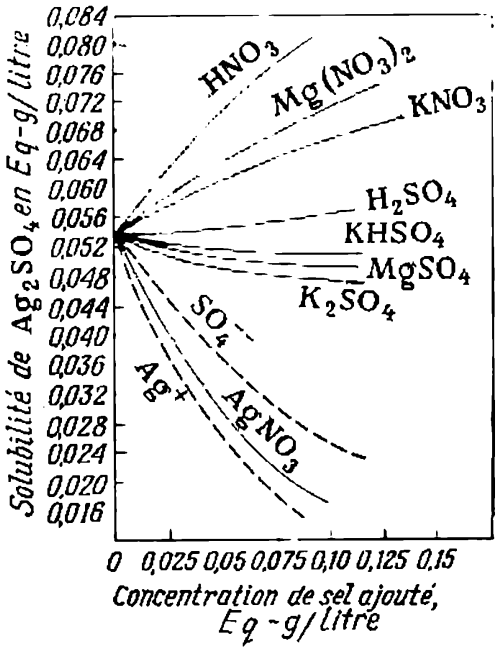


Fig. 17. Solubilité de Ag_2SO_4 en présence d'ions étrangers et d'ions communs

Ce qui vient d'être dit est illustré par la fig. 16 qui montre

l'action de différents électrolytes sur la solubilité de TlCl. En présence de Tl_2SO_4 et de KCl, la solubilité de TlCl diminue, mais un peu moins que ne l'indique le calcul fait au moyen de formule simplifiée pour Ps_{TlCl}, c'est-à-dire sans tenir compte des coefficients d'activité (courbe en pointillé). Au contraire, en présence de sels hétéro-ioniques la solubilité est plus grande (effet de sel). K_2SO_4, qui forme l'ion divalent SO_4^{--}, agit plus fortement que KNO_3, qui ne donne que des ions monovalents. La fig. 17 illustre les mêmes lois sur l'exemple des solutions de Ag_2SO_4.

Exemple 1. Calculer la solubilité de l'iodate de baryum $Ba(IO_3)_2$ dans une solution 0,03 M de $Ba(NO_3)_2$ de façon approchée et en se servant des coefficients d'activité des ions.

Solution. a) Faisons le calcul approché en utilisant la formule simplifiée du produit de solubilité. A cet effet, calculons d'abord la valeur de $Ps_{Ba(IO_3)_2}$ à partir de la concentration de la solution saturée qui est de 0,0008 M (à 25°). Le sel étant entièrement dissocié, sa dissociation donne deux ions IO_3^- pour chaque ion Ba^{++}; nous avons:

$$Ps_{Ba(IO_3)_2} = [Ba^{++}]\cdot[IO_3^-]^2 = 0{,}0008\cdot(0{,}0016)^2 = 2{,}05\cdot 10^{-9}$$

Appelons x la solubilité cherchée de $Ba(IO_3)_2$ en présence de nitrate de baryum (en mole/l). La concentration des ions IO_3^- dans la solution est alors $2x$. La concentration des ions Ba^{++} est trouvée par addition de la quantité d'ions formés par dissociation de $Ba(NO_3)_2$ (0,03 M) et de la quantité d'ions formés par dissolution du précipité (x).

On peut donc écrire:

$$[Ba^{++}]\cdot[IO_3^-]^2 = (0{,}03 + x)\cdot(2x)^2 = 2{,}05\cdot 10^{-9}$$

Par rapport à 0,03 la valeur de x peut être négligée comme étant très faible. Nous obtenons ainsi

$$0{,}12x^2 = 2{,}05\cdot 10^{-9} \text{ ou}$$

$$x = \sqrt{1{,}708\cdot 10^{-8}} = 1{,}31\cdot 10^{-4} = 0{,}000131 \text{ M}$$

Selon la formule simplifiée du produit de solubilité, quand on remplace l'eau par une solution 0,03 M de nitrate de baryum, la solubilité de $Ba(IO_3)_2$ doit s'abaisser de 0,0008 M à 0,000131 M, soit à peu près de 6 fois.

b) Effectuons maintenant le calcul d'après la formule exacte:

$$a_{Ba^{++}}\cdot a^2_{IO_3^-} = Ps_{Ba(IO_3)_2}$$

Précisons d'abord la valeur de la constante $Ps_{Ba(IO_3)_2}$ en substituant les activités des ions Ba^{++} et IO_3^- à leurs concentrations dans la solution saturée de $Ba_{(IO_3)_2}$. Il faut pour cela multiplier la valeur des concentrations des ions indiqués par les coefficients d'activité correspondants. Ces derniers dépendent de la force ionique de la solution. Pour une solution aqueuse saturée d'iodate de baryum, celle-ci est égale à

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}0008\cdot 2^2 + 0{,}0016\cdot 1^2) = 0{,}0024$$

Par interpolation * des valeurs des coefficients d'activité des ions, données p. 68, nous trouvons que les valeurs qui correspondent à cette force ionique sont les suivantes:

$$f_{Ba^{++}} = 0{,}81 \quad \text{et} \quad f_{IO_3^-} = 0{,}95$$

D'où

$$a_{Ba^{++}} = 0{,}0008 \cdot 0{,}81 \quad \text{et} \quad a_{IO_3^-} = 0{,}0016 \cdot 0{,}95$$

La valeur précise de $Ps_{Ba(IO_3)_2}$ est

$$Ps_{Ba(IO_3)_2} = (0{,}0008 \cdot 0{,}81) \cdot (0{,}0016 \cdot 0{,}95)^2 = 1{,}49 \cdot 10^{-9}$$

A partir de la valeur de $Ps_{Ba(IO_3)_2}$, déterminons la solubilité de $Ba(NO_3)_2$ dans une solution 0,03 M de $Ba(NO_3)_2$. A cet effet, calculons de nouveau la force ionique de la solution. Comme $Ba(IO_3)_2$ donne en solution très peu d'ions par rapport à $Ba(NO_3)_2$, on peut ne tenir compte que de ce dernier dans le calcul de la force ionique. Donc,

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}03 \cdot 2^2 + 0{,}06 \cdot 1^2) = 0{,}09$$

A cette force ionique correspondent les valeurs suivantes des coefficients d'activité:

$$f_{Ba^{++}} = 0{,}35 \quad \text{et} \quad f_{IO_3^-} = 0{,}79$$

Appelons x la concentration molaire cherchée de la solution saturée de $Ba(IO_3)_2$ et notons que $[IO_3^-] = 2x$; nous avons:

$$Ps_{Ba(IO_3)_2} = a_{Ba^{++}} \cdot a^2_{IO_3^-} = (0{,}03 \cdot 0{,}35) \cdot (2x \cdot 0{,}79)^2 = 1{,}49 \cdot 10^{-9}$$

et

$$x = 0{,}00024 \text{ M}$$

Ainsi, en présence de 0,03 mole/l de $Ba(NO_3)_2$, la solubilité de l'iodate de baryum s'abaisse de 0,0008 M à 0,00024 M, soit de 3 fois environ (alors que le calcul approché donne 6 fois).

Exemple 2. Calculons maintenant la solubilité de l'iodate de baryum dans une solution 0,1 M de KNO_3.

Solution. Dans ce cas, la force ionique de la solution est déterminée par la seule présence de ce dernier sel, elle est de

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 1^2) = 0{,}1$$

---

* L'interpolation se fait comme suit. La valeur $\mu = 0{,}0024$ se trouve entre les valeurs 0,001 et 0,005. La différence entre ces dernières est de 0,004. Le *Tableau 6* (p. 68) montre qu'à cette différence correspond une diminution de la valeur de f, pour les ions divalents, de 0,86 à 0,72, soit de 0,14.

Etablissons la proportion:

$$\frac{0{,}004}{0{,}0014} \Bigg| \frac{0{,}14}{x}$$

D'où

$$x = \frac{0{,}0014 \cdot 0{,}14}{0{,}004} = 0{,}05$$

Donc,

$$f_{Ba^{++}} = 0{,}86 - 0{,}05 = 0{,}81$$

Les coefficients d'activité qui correspondent à cette force ionique sont :

$$f_{Ba^{++}} = 0{,}33 \quad \text{et} \quad f_{IO_3^-} = 0{,}78$$

D'où

$$(0{,}33 \cdot x) \cdot (0{,}78 \cdot 2x)^2 = 1{,}50 \cdot 10^{-9} \quad \text{et} \quad x = 0{,}00123 \text{ M}$$

Par conséquent, la présence de 0,1 mole d'un sel (KNO_3) n'ayant pas d'ion commun avec $Ba(IO_3)_2$ élève la solubilité de l'iodate de baryum de 0,0008 M à 0,00123 M, soit d'une fois et demie environ (effet de sel).

§ 26. Formation des précipités

Il a été démontré ci-dessus que la règle du produit de solubilité permet de prévoir l'action des ions communs sur la solubilité des précipités. Cette règle s'avère particulièrement utile quand on l'applique aux cas où le précipité correspondant se forme ou se dissout par suite d'une réaction chimique.

Supposons par exemple que nous mélangions une solution de sel de plomb avec un chlorure soluble quelconque. Les ions Pb^{++} rencontrent les ions Cl^- et la formation d'un précipité de $PbCl_2$ devient donc possible. Mais cette précipitation n'est effective que si la solution est sursaturée par rapport à $PbCl_2$. Or, on sait qu'elle n'est sursaturée que dans le cas où le produit ionique $[Pb^{++}] \cdot [Cl^-]^2$ dépasse la valeur du produit de solubilité de $PbCl_2$ qui est égale à $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ (à 25°). Ces notions permettent de prévoir théoriquement si le sel considéré précipite ou non dans des conditions données.

Exemple 1. Se forme-t-il un précipité quand on mélange des volumes égaux de solutions 0,1 M de $Pb(NO_3)_2$ et de NaCl ?

Solution. Quand on mélange ces solutions, le volume de la solution obtenue augmente de 2 fois et la concentration de chacune des substances se réduit à 0,05 M ou $5 \cdot 10^{-2}$ M. Les concentrations des ions Pb^{++} et Cl^- sont aussi les mêmes dès le moment où l'on mélange les solutions. Le produit ionique doit donc être égal à

$$[Pb^{++}] \cdot [Cl^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2 = 125 \cdot 10^{-6} = 1{,}25 \cdot 10^{-4}$$

Comme la valeur obtenue est inférieure à celle de Ps_{PbCl_2} ($2{,}4 \cdot 10^{-4}$) à une température considérée (25°), la solution n'est pas saturée et le précipité de $PbCl_2$ ne peut se former.

Exemple 2. Se forme-t-il un précipité quand on mélange des volumes égaux de solutions 0,1 M de $Pb(NO_3)_2$ et de NaCl ?

Solution. Les concentrations des ions dès le moment où l'on effectue le mélange des solutions sont égales à

$$[Pb^{++}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ ion-g/l}$$
$$[Cl^-] = 0{,}5 = 5 \cdot 10^{-1} \text{ ion-g/l}$$

Le produit ionique est donc :

$$[Pb^{++}] \cdot [Cl^-]^2 = 5 \cdot 10^{-2} (5 \cdot 10^{-1})^2 = 125 \cdot 10^{-4} = 1{,}25 \cdot 10^{-2}$$

La valeur obtenue dépasse beaucoup le produit de solubilité de $PbCl_2$($2{,}4 \cdot 10^{-4}$). La solution est donc sursaturée par rapport à ce sel et une partie de celui-ci précipitera.

Les résultats trouvés sont vérifiés par l'expérience. En effet, si on mélange des volumes égaux de solutions 0,1 M de nitrate de plomb et de chlorure de sodium, le précipité de $PbCl_2$ ne se formera pas. Par contre, si on répète la même expérience en remplaçant la solution 0,1 M de NaCl par une solution 1 M, on obtiendra (en agitant) un précipité blanc volumineux de $PbCl_2$. Ces expériences montrent la grande importance de la concentration du réactif précipitant (ici NaCl) dans les réactions de précipitation. Habituellement, plus cette concentration est élevée, plus la sensibilité de la réaction est grande (on parlera plus loin de la limitation de cette règle).

Ainsi, *les précipités de tout électrolyte peu soluble ne se forment que dans le cas où le produit des concentrations de ses ions (« produit ionique ») dans la solution dépasse son produit de solubilité à une température donnée.*

Etudions maintenant des précipitations plus ou moins complètes, ainsi que les facteurs qui régissent ce phénomène.

Une fois commencée, la précipitation continue évidemment jusqu'à ce que la valeur du produit ionique, en diminuant peu à peu, atteigne celle du produit de solubilité du précipité. Dès que cela se produit, l'équilibre s'établit entre le précipité et la solution et la quantité de précipité cesse d'augmenter.

Etant donné qu'il n'existe pas de substances entièrement insolubles dans l'eau, le produit de solubilité n'est jamais nul. C'est ainsi que l'*Appendice IV* (p. 575) montre que même le produit de solubilité d'une des substances les moins solubles, le sulfure de mercure (II) HgS, bien qu'extrêmement faible, n'en possède pas moins une valeur mesurable : $4{,}0 \cdot 10^{-53}$. Il en résulte que, à strictement parler, *aucune précipitation ne peut être parfaitement complète.* Une partie des ions à précipiter correspondant à la valeur du Ps du composé précipité reste toujours dans la solution. Cette partie est parfois si faible qu'elle ne gêne pas la marche ultérieure de l'analyse. Dans ce cas, la précipitation peut être appelée *pratiquement complète.* Mais les cas sont fréquents où la précipitation ne peut être appelée totale, même pratiquement. Alors, l'analyste doit prendre des mesures pour obtenir une précipitation pratiquement complète.

Il est extrêmement important pour la chimie analytique de savoir si une précipitation est intégrale. Ce n'est que si la précipitation est pratiquement complète qu'est atteint le but de toute séparation des ions en analyse qualitative, à savoir l'élimination des ions susceptibles de gêner l'analyse. Aussi devons-nous examiner plus longuement les facteurs dont dépend la totalité de la précipitation.

1. *Solubilité du composé à précipiter.* Il est évident que, toutes les conditions étant égales d'ailleurs, la séparation est d'autant plus complète que le composé est moins soluble.

Par exemple, l'ion Pb^{++} peut être précipité sous forme de chlorure, de sulfate ou de sulfure. La solubilité de ces sels et les valeurs du Ps sont :

	$PbCl_2$	$PbSO_4$	PbS
Solubilité (mole/l) . . .	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3{,}3 \cdot 10^{-15}$
Produit de solubilité . . .	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	$2{,}2 \cdot 10^{-8}$	$1{,}1 \cdot 10^{-29}$

La confrontation de ces données montre que le composé le plus soluble est le chlorure et le moins soluble le sulfure de plomb. Donc la précipitation du plomb sous forme de PbS sera la plus complète et sous forme de $PbCl_2$, la moins complète.

On peut s'assurer expérimentalement qu'il en est bien ainsi. A cet effet, mélangeons 10 ml de solution 1 N de $Pb(NO_3)_2$ avec ~11 ml de solution 1 N de NaCl et, après agitation énergique, filtrons le précipité de $PbCl_2$ formé. Après avoir vérifié que la précipitation est complète (en ajoutant au filtrat 1 ou 2 gouttes de NaCl) divisons le filtrat en deux parties. Ajoutons à l'une un peu de solution de $(NH_4)_2S$ et à l'autre de Na_2SO_4. Dans le premier cas, il se forme un précipité noir de PbS et dans le deuxième un précipité blanc de $PbSO_4$ qui n'est obtenu habituellement qu'après agitation énergique (séparation de la solution sursaturée).

On peut s'assurer de la même façon que la précipitation de Pb^{++} est moins complète sous forme de $PbSO_4$ que sous forme de PbS. A cet effet, à 10 ml de solution 1 N de $Pb(NO_3)_2$ ajoutons ~11 ml de solution 1 N de Na_2SO_4. Après filtrage du précipité de $PbSO_4$, vérifions que la précipitation est totale et ajoutons au filtrat une solution de $(NH_4)_2S$. Le contenu du tube à essai se colore en brun foncé * par suite de la formation de petites quantités de PbS.

Les expériences décrites ci-dessus montrent clairement qu'on obtient des précipitations plus ou moins complètes selon qu'on fait entrer un ion donné dans des composés peu solubles ayant des Ps différents. Il faut toutefois se rappeler que la valeur la plus importante dans ce cas n'est pas le Ps, mais la solubilité du précipité exprimée en moles par litre. En effet, on a déjà indiqué p. 123 que la solubilité de AgCl ($1{,}25 \cdot 10^{-5}$ M) est plus faible que celle de Ag_2CrO_4 ($1{,}3 \cdot 10^{-4}$ M), bien que le Ps du chlorure d'argent ($1{,}56 \times \times 10^{-10}$) soit plus grand que celui du chromate d'argent ($9 \cdot 10^{-12}$). Du fait de la moindre solubilité du chlorure d'argent, l'ion Ag^+ précipite plus complètement, toutes les conditions étant égales d'ailleurs, sous forme de AgCl que sous forme de Ag_2CrO_4.

2. *Quantité de réactif précipitant ajoutée.* Evidemment, la précipitation d'un ion ne peut être pratiquement complète qu'à con-

* On obtient parfois le sulfure de plomb sous forme de sol. Si on ajoute au sol obtenu un peu de solution de NH_4Cl (électrolyte coagulant) et qu'on chauffe jusqu'à ébullition, PbS coagule et précipite sous forme de flocons de couleur noire.

dition que la quantité de réactif précipitant ajoutée ne soit pas inférieure à ce qu'exige l'équation de la réaction, c'est-à-dire à la quantité équivalente de l'ion à précipiter. Cependant, si le Ps du précipité n'est pas trop faible, l'addition de la quantité équivalente de précipitant ne suffit pas à donner une précipitation pratiquement totale. La règle du produit de solubilité montre cependant que si nous ajoutons un certain excès de précipitant, la réaction sera plus complète. En effet, puisque le produit des concentrations des ions, $[Pb^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$ par exemple, conserve au cours de la précipitation de $PbSO_4$ une valeur (approximativement) constante, égale à Ps_{PbSO_4}, l'augmentation de la concentration des ions SO_4^{--} due à l'addition d'un excès de précipitant (Na_2SO_4 ou H_2SO_4) entraîne une diminution correspondante de la concentration des ions Pb^{++} dans la solution, c'est-à-dire qu'elle rend la précipitation de cet ion plus complète. Il en est de même dans tous les autres cas analogues. Par conséquent, *si on utilise pour séparer un ion une réaction de formation d'un composé hydrosoluble, on emploie pour la précipitation un certain excès de précipitant, c'est-à-dire qu'on en prend plus que ne l'exige l'équation de la réaction.*

En se fondant sur l'égalité $[Pb^{++}]\cdot[SO_4^{--}] = Ps_{PbSO_4}$, on peut supposer que l'ion Pb^{++} précipite d'autant plus complètement qu'on ajoute davantage de H_2SO_4. Mais, en réalité, il n'en est pas ainsi. L'addition d'un très grand excès d'acide sulfurique, loin d'abaisser la solubilité du précipité, l'élève au contraire par suite de la formation d'un sel acide de plomb :

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$$

De façon analogue dans la réaction

$$Hg(NO_3)_2 + 2KI = HgI_2\downarrow + 2KNO_3$$

l'addition d'un trop grand excès de KI entraîne la dissolution complète du précipité du fait de la formation du complexe $K_2[HgI_4]$:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

Mais même dans les cas où il n'y a pas de raison de craindre la formation d'un complexe, l'obtention de sels acides ou le caractère amphotère du précipité (quand il y a précipitation d'hydroxydes), il subsiste un facteur empêchant l'emploi d'un trop grand excès de précipitant. La raison en est qu'à côté de la diminution de solubilité du précipité due à l'élévation de la concentration de l'ion à précipiter, l'excès de précipitant augmente la solubilité par renforcement de l'effet de sel. Pour de faibles excès de précipitant, l'augmentation de la concentration a un effet plus fort que le renforcement de l'effet de sel, et la solubilité du précipité diminue alors. Mais

si on emploie un trop grand excès de précipitant, il peut se produire le phénomène inverse: l'augmentation de solubilité.

Ainsi, *on n'emploie jamais dans la pratique d'excès de précipitant augmenté de plus de moitié (souvent on en prend même encore moins).*

3. pH *de la solution.* Le milieu, c'est-à-dire la valeur du pH de la solution étudiée, a généralement une énorme importance pour la précipitation (§ 5). Etudions l'action de ce facteur sur la précipitation des hydroxydes peu solubles, ainsi que des sels d'acides faibles et forts.

Précipitation des hydroxydes métalliques peu solubles. Dans ce cas, l'ion précipitant est l'ion OH^-, dont la concentration est d'autant plus grande que le pH de la solution est plus élevé. Mais c'est de la concentration des ions OH^- qu'il dépend que le précipité d'hydroxyde se forme ou non et que sa précipitation soit pratiquement complète ou non. Il est clair que plus l'hydroxyde est soluble, plus la concentration des ions OH^- nécessaire pour dépasser son produit de solubilité est grande, et plus le pH suffisant pour que sa précipitation commence est élevé.

On peut calculer approximativement à partir de la valeur du produit de solubilité pour quel pH commence et finit la précipitation d'un hydroxyde donné. Faisons ce calcul pour l'hydroxyde de magnésium ($Ps = 5 \cdot 10^{-12}$). Si la concentration de l'ion Mg^{++} dans la solution est égale à $1 \cdot 10^{-2}$ ion-g/l, on peut tirer de l'équation

$$[Mg^{++}] \cdot [OH^-]^2 = Ps_{Mg(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-12}$$

la concentration des ions OH^- à laquelle le Ps est atteint et la précipitation de $Mg(OH)_2$ commence. Cette concentration est égale à

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{Ps_{Mg(OH)_2}}{[Mg^{++}]}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot 10^{-2}}} = 2{,}2 \cdot 10^{-5} \text{ ion-g/l}$$

Donc

$$pOH = -\log 2{,}2 \cdot 10^{-5} = -(0{,}3 - 5{,}0) = 4{,}7$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4{,}7 = 9{,}3$$

Ainsi la précipitation de l'hydroxyde de magnésium à partir d'une solution 0,01 M d'un de ses sels commence à pH = 9,3.

La précipitation d'un ion quelconque est jugée totale quand sa concentration dans la solution s'abaisse à 10^{-5}-10^{-6} ion-g/l.

Si on part du dernier chiffre (10^{-6}), on obtient comme valeur de $[OH^-]$:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-12}}{10^{-6}}} = 2{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g/l}$$

Cela correspond à pOH = 2,7 et pH = 11,3.

Si pH $>$ 11,3, la précipitation de l'ion Mg^{++} sera encore plus complète (c'est-à-dire que la concentration des ions Mg^{++} restant dans la solution sera inférieure à 10^{-6} ion-g/l). Au contraire, si pH $<$ 11,3, la précipitation de Mg^{++} sera incomplète et si pH $\leqslant$ $\leqslant$ 9,3, elle ne se produira plus. Ainsi, on obtient la précipitation totale de l'ion Mg^{++} sous forme d'hydroxyde dans le cas où pH $\geqslant$ $\geqslant$ 11,3.

Si on fait le même calcul pour un composé beaucoup moins soluble, l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$ ($Ps = 3{,}8 \cdot 10^{-38}$), on trouve que sa précipitation à partir d'une solution 0,01 M d'un sel ferrique commence pour pH = 2,2 et devient pratiquement complète pour pH $\geqslant$ 3,5.

Le *Tableau 10* rassemble les résultats de calculs analogues pour d'autres hydroxydes peu solubles qui sont souvent utilisés en analyse. Ce *Tableau* donne les valeurs du pH avec lesquelles: a) commence la précipitation des hydroxydes pour des concentrations des cations du métal considéré $c = 1$ ion-g/l et $c = 1 \cdot 10^{-2}$ ion-g/l; b) est atteinte la précipitation pratiquement complète correspondant à $c = 1 \cdot 10^{-6}$ ion-g/l. Les valeurs calculées du pH de précipitation initiale pour $c = 1$ ion-g/l sont comparées aux valeurs trouvées expérimentalement par J. Fialkov et N. Axelroud pour $a = 1$ ion-g/l. Cette comparaison montre que dans la majorité des cas, les calculs théoriques sont confirmés par l'expérience, bien qu'on n'y ait pris en considération les coefficients d'activité des ions et que les Ps des hydroxydes ne soient pas toujours déterminés eux-mêmes avec une précision suffisante. On peut donc conclure que les pH de précipitation pratiquement complète qui n'ont pas encore été déterminés expérimentalement doivent également être proches des valeurs calculées du *Tableau 10*.

Les données du *Tableau 10* permettent de prévoir une série de facteurs importants pour l'analyse. Pour illustrer cette possibilité, examinons l'exemple suivant. La précipitation de $Mg(OH)_2$ à partir d'une solution 0,01 M d'un sel de magnésium commence à pH 9,3. Comme le pH d'une solution 0,1 M de NH_4OH est égal à 11,13 (v. exemple 7, p. 75), l'ion Mg^{++} doit précipiter, ce qui est confirmé par l'expérience. Mais si nous ajoutons à la solution de NH_4OH une quantité équivalente de NH_4Cl, nous obtenons un tampon ammoniacal, dont nous pouvons calculer le pH d'après la formule (§ 16)

$$pH = 14 - pK_{base} + \log \frac{c_{base}}{c_{sel}}$$

En appliquant cette formule au cas étudié, nous avons:

$$pH = 14 - 4{,}75 + \log \frac{0{,}1}{0{,}1} = 9{,}25$$

Tableau 10

pH de précipitation de quelques hydroxydes

Formule	Ps	Début de précipitation			Précipitation complète
		$c = 1$		$c = 10^{-2}$	$c = 10^{-6}$
		déterminé expérimentalement *	calculé		
$AgOH$	$2 \cdot 10^{-8}$	—	6,3	8,3	12,3
$Mg(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-12}$	—	8,3	9,3	11,3
$Mn(OH)_2$	$4 \cdot 10^{-14}$	—	7,3	8,3	10,3
$Cd(OH)_2$ **	$1,2 \cdot 10^{-14}$	6,8	7,0	8,0	10,0
$Fe(OH)_2$	$4,8 \cdot 10^{-16}$	6,6	6,3	7,3	9,3
$Co(OH)_2$ **	$2 \cdot 10^{-16}$	6,8	6,2	7,2	9,2
$Ni(OH)_2$ **	$6,3 \cdot 10^{-16}$	6,7	6,4	7,4	9,4
$Zn(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-17}$	5,8	5,5	6,5	8,5
$Cu(OH)_2$	$5,6 \cdot 10^{-20}$	4,2	4,4	5,4	7,4
$Cr(OH)_3$	$5,4 \cdot 10^{-31}$	—	3,9	4,6	5,9
$Bi(OH)_3$	$4,3 \cdot 10^{-31}$	—	3,8	4,5	5,8
$Al(OH)_3$	$1,9 \cdot 10^{-33}$	3,6	3,1	3,8	5,1
$Fe(OH)_3$	$3,8 \cdot 10^{-38}$	1,6	1,5	2,2	3,5
$Sn(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-26}$	—	1,3	2,3	4,3
$Sb(OH)_3$	$4 \cdot 10^{-42}$	—	0,2	0,9	2,2

* Les valeurs expérimentales ne concernent pas la concentration $c = 1$ des cations correspondants, mais leur activité $a = 1$.

** Etant donné que divers auteurs indiquent plusieurs valeurs du Ps de cet hydroxyde différant fortement entre elles, on a porté sur le tableau la valeur qui donne la coïncidence la meilleure entre les valeurs du pH calculées et les valeurs expérimentales.

Comme la valeur obtenue (9,25) est inférieure à la valeur du pH (9,3) à laquelle commence la précipitation de $Mg(OH)_2$, on peut conclure que l'action de ce tampon empêche la précipitation de $Mg(OH)_2$. Nous avons eu la possibilité de nous assurer de la justesse de cette conclusion lorsque nous avons étudié les réactions de l'ion Mg^{++} (§ 22, point 1). Au contraire, si on fait agir le mélange $NH_4Cl + NH_4OH$ sur une solution de $FeCl_3$, le précipité de $Fe(OH)_3$ est formé, car la précipitation complète de ce composé est atteinte à pH $\geqslant$ 3,5, ce qui est confirmé par l'expérience.

Il est facile de comprendre pourquoi $Mg(OH)_2$ ne précipite pas et $Fe(OH)_3$ précipite. Il est évident que NH_4Cl abaisse si fortement, par action de ses ions communs NH_4^+, le degré de dissociation de NH_4OH et, par conséquent, la concentration des ions OH^- dans la solution, que le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium ($5 \cdot 10^{-12}$) n'est pas atteint. Par contre, le Ps de $Fe(OH)_3$ qui est moindre ($3,8 \cdot 10^{-38}$) est dépassé sensiblement, même pour la

faible concentration des ions OH^- dans le mélange NH_4OH + + NH_4Cl ($1{,}8 \cdot 10^{-5}$ ion-g/l). Aussi le précipité de $Fe(OH)_3$ se forme-t-il, même en présence de NH_4Cl.

Le comportement différent des ions Mg^{++} et Fe^{+++} vis-à-vis de l'ammoniaque en présence d'un sel ammoniacal peut être mis à profit pour séparer ces ions. De semblables *séparations basées sur un ajustage convenable du* pH *de la solution* sont souvent employées en analyse et revêtent une grande importance pratique.

On a montré plus haut qu'en l'absence de NH_4Cl, une solution 0,1 M de NH_4OH précipite l'ion Mg^{++}. Mais comme la précipitation complète de $Mg(OH)_2$ est obtenue pour pH $\geqslant$ 11,3, alors que le pH d'une solution 0,1 M de NH_4OH est de 11,13, il est clair que la précipitation de l'ion Mg^{++} par l'ammoniaque ne peut être totale. Cela devient particulièrement évident si on note que l'un des produits de la réaction

$$MgCl_2 + 2NH_4OH = Mg(OH)_2 \downarrow + 2NH_4Cl$$

est NH_4Cl. Son accumulation dans la solution abaisse progressivement le pH qui, au moment où l'équilibre s'établit, est sensiblement inférieur à la valeur exigée de 11,3. Aussi la précipitation de l'ion Mg^{++} par l'ammoniaque est-elle très incomplète.

Par contre, si on fait agir sur une solution de sel de magnésium, non plus NH_4OH, mais une base forte quelconque, KOH par exemple, un léger excès de celle-ci permet de ramener le pH à 11,3 et, par conséquent, d'obtenir la précipitation pratiquement complète de l'ion * Mg^{++}.

L'exemple que nous venons d'étudier montre que, toutes les conditions étant égales d'ailleurs, on obtient une précipitation d'autant plus intégrale d'un ion quelconque que le réactif précipitant utilisé est plus fortement dissocié.

Précipitation des sels peu solubles d'acides faibles. La valeur du pH de la solution a également une grande importance pour la précipitation de différents sels peu solubles d'acides faibles : carbonates, sulfures, sulfites, phosphates, arséniates, chromates, oxalates, tartrates, etc. En effet, les ions précipitants sont les anions correspondants des acides faibles CO_3^{--}, S^{--}, SO_3^{--}, PO_4^{---}, etc. Par suite de la faiblesse (c'est-à-dire de la faible tendance à se décomposer en ions) de ces acides, leurs anions, rencontrant dans la solution les ions H^+, sont fixés par eux avec formation d'anions HCO_3^-, HS^-,

---

* En effet, pH = 11,3 correspond à pOH = 2,7. Donc log $[OH^-]$ = = — 2,7 = $\bar{3}$,3 et $[OH^-] = 2 \cdot 10^{-3}$ ion-g/l. Comme KOH est entièrement dissocié et comme chacune de ses molécules donne par dissociation un ion OH^-, l'excès de KOH dans la solution doit aussi être égal à $2 \cdot 10^{-3}$ M (ou davantage) pour que la précipitation de l'ion Mg^{++} devienne pratiquement complète. Naturellement, il est très facile d'obtenir un tel excès de base dans la solution

HSO_3^-, HPO_4^{--}, $H_2PO_4^-$, etc., et de molécules non dissociées H_2CO_3, H_2S, H_2SO_3, H_3PO_4, etc. Par conséquent, les *concentrations dans la solution des anions* CO_3^{--}, S^{--}, SO_3^{--}, PO_4^{---}, etc., *dépendent au plus haut point de la concentration des ions* H^+ *et diminuent avec leur augmentation, c'est-à-dire avec la diminution du* pH. Ainsi, il doit également dépendre du pH que le sel donné précipite ou non et que sa précipitation soit plus ou moins complète.

Comme dans le cas des hydroxydes, le pH nécessaire pour obtenir la précipitation pratiquement totale d'un sel peu soluble d'un acide faible est fonction du produit de solubilité de celui-ci. Plus cette valeur est petite, plus la concentration de l'ion précipitant nécessaire pour dépasser le produit de solubilité est faible et, en conséquence, plus la concentration des ions H^+ à laquelle le sel est totalement précipité est élevée (c'est-à-dire plus le pH de la solution est faible). C'est ainsi qu'une précipitation suffisamment complète du sulfure de cadmium CdS ($Ps = 3{,}6 \cdot 10^{-29}$) par le sulfure d'hydrogène est obtenue en milieu fortement acide ($pH \geqslant 0{,}5$), alors que la précipitation du sulfure de manganèse MnS ($Ps = 1{,}4 \times \times 10^{-15}$) ne se produit qu'en milieu basique ou neutre ($pH \geqslant 7$).

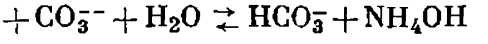
La valeur des constantes de dissociation des acides faibles correspondants a également une grande importance. Plus ces constantes sont petites, plus la concentration de l'ion précipitant est diminuée par suite de sa fixation par les ions H^+ et plus le pH nécessaire pour obtenir la précipitation pratiquement complète doit être élevé. Par exemple, comme l'acide carbonique ($K_1 = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$) est notablement plus faible que l'acide oxalique ($K_1 = 5{,}9 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$), la précipitation de l'ion Ca^{++} sous forme de $CaCO_3$ demande un pH plus élevé que sa précipitation sous forme de CaC_2O_4, bien que les produits de solubilité de ces sels soient du même ordre ($Ps_{CaCO_3} = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$, $Ps_{CaC_2O_4} = = 2{,}6 \cdot 10^{-9}$). L'expérience et le calcul le confirment entièrement : alors qu'il faut un milieu alcalin ($pH > 9$) pour que $CaCO_3$ précipite entièrement, dans le cas de CaC_2O_4, on obtient la précipitation totale dès $pH \approx 4$.

Si on passe à la question du calcul du pH nécessaire pour obtenir la précipitation complète d'un sel peu soluble, il faut remarquer que ce calcul est possible et représente en général un problème relativement simple. Nous l'examinerons en étudiant les conditions de précipitation des différents sulfures par H_2S (§ 39). Pour la précipitation des sels peu solubles des acides faibles, les réactifs précipitants sont dans la majorité des cas des sels solubles de ces acides, qui ont une réaction basique par suite de l'hydrolyse. Aussi dans la précipitation, la valeur du pH est-elle dans une grande mesure déterminée par la présence dans la solution d'un excès de précipitant.

Dans ce cas il convient de poser le problème autrement: en trouvant la valeur du pH créée par l'excès de précipitant, déterminer par le calcul à quel point la précipitation de tel ou tel ion sera complète à ce pH.

Etudions à titre d'exemple la précipitation des cations du IIème groupe par son réactif général, le carbonate d'ammonium $(NH_4)_2CO_3$. En tant que sel d'acide faible (H_2CO_3) et de base faible (NH_4OH), le carbonate d'ammonium est fortement hydrolysé en solution aqueuse *. On sait que l'hydrolyse des sels des di et polyacides se fait par étapes successives. Ainsi dans le cas considéré:

premier stade de l'hydrolyse:

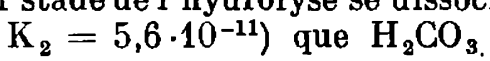


$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4HCO_3 + NH_4OH$$

deuxième stade de l'hydrolyse:

$$NH_4HCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + NH_4OH$$

Sous forme ionique, ces équations deviennent:



$$NH_4^+ + CO_3^{--} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + NH_4OH$$

$$NH_4^+ + HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + NH_4OH$$

On sait aussi que l'hydrolyse est d'autant plus forte que les produits d'hydrolyse sont moins dissociés. Comme l'ion HCO_3^- qui se forme au premier stade de l'hydrolyse se dissocie beaucoup plus faiblement ($K_{HCO_3^-} = K_2 = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$) que H_2CO_3 ($K_1 = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$) obtenu au deuxième stade, l'hydrolyse de $(NH_4)_2CO_3$ va plus vite pour le premier stade que pour le second. Des calculs que nous examinerons plus loin (p. 228, exemple 2) montrent ainsi qu'environ 90% de tous les ions CO_3^{--} se transforment en ions HCO_3^-. Par contre, l'hydrolyse du deuxième stade est très faible, en sorte que nous pouvons la négliger sans erreur notable. Si, lors de la précipitation des cations du IIème groupe, l'excès de $(NH_4)_2CO_3$ est de 0,1 M, on peut, en vertu de ce qui vient d'être dit, admettre en première approximation que les ions CO_3^{--} (0,1 ion-g/l) sont pratiquement transformés en ions HCO_3^-, dont la concentration est donc proche de la valeur $[HCO_3^-] \approx 0{,}1$ ion-g/l. D'autre part, l'hydrolyse quasi complète de $(NH_4)_2CO_3$ lors de la première dissociation signifie que sa solution représente en fait un mélange de quantités presque équivalentes d'ammoniaque libre et de sel d'ammonium (NH_4HCO_3) et est ainsi un *mélange tampon ammoniacal* de pH $\approx$ 9,2. A cette valeur du pH correspond $[H^+] \approx 6 \cdot 10^{-10}$ ion-g/l. Si nous portons les valeurs trouvées pour $[HCO_3^-]$ et $[H^+]$ dans l'équation de la cons-

* Voir les données sur l'hydrolyse des sels au § 43.

tante de dissociation K_2 de l'acide carbonique, nous obtenons :

$$K_2 = \frac{[H^+]\cdot[CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = \frac{6\cdot 10^{-10}[CO_3^{--}]}{10^{-1}} = 5{,}6\cdot 10^{-11}$$

Il vient :

$$[CO_3^{--}] = \frac{5{,}6\cdot 10^{-11}\cdot 10^{-1}}{6\cdot 10^{-10}} \approx 10^{-2}$$

Un calcul plus précis, tenant compte du fait que l'hydrolyse est incomplète, conduit à des valeurs voisines : $[CO_3^{--}] = 1{,}4 \times \times 10^{-2}$ ion-g/l et pH = 9,13 (p. 238, exemple 2). Connaissant la concentration des ions CO_3^{--}, il est facile de trouver à partir des produits de solubilité des carbonates les concentrations des ions métalliques dans la solution à la fin de la précipitation. Par exemple :

$$[Ba^{++}] = \frac{Ps_{BaCO_3}}{[CO_3^{--}]} = \frac{8\cdot 10^{-9}}{1{,}4\cdot 10^{-2}} = 5{,}7\cdot 10^{-7} \text{ ion-g/l}$$

La précipitation de l'ion Ba^{++} est donc totale. Comme les produits de solubilité de $CaCO_3$ ($4{,}8\cdot 10^{-9}$) et de $SrCO_3$ ($1{,}6\cdot 10^{-9}$) sont moindres que celui de $BaCO_3$, les ions Ca^{++} et Sr^{++} sont précipités encore plus complètement au pH donné.

Précipitation des sels peu solubles d'acides forts. Pour les sels peu solubles des monoacides forts tels que AgCl, AgBr, AgI, les ions précipitants sont leurs anions Cl^-, Br^-, I^-. Ces anions ne peuvent évidemment pas être fixés par les ions H^+, puisque en solution HCl, HBr et HI sont entièrement dissociés. Le degré de précipitation des sels d'argent correspondants ne dépend donc pas du pH de la solution. On tient compte parfois de l'action d'un excès d'acide dans la solution du fait que l'effet de sel augmente ou que les cations du sel à précipiter sont engagés par les anions de l'acide dans un complexe, ce qui entraîne une élévation de la solubilité du précipité.

Dans le cas des sulfates peu solubles, les phénomènes se déroulent de façon un peu différente, puisque H_2SO_4 ne se dissocie presque entièrement qu'au premier stade, c'est-à-dire avec formation d'ions H^+ et HSO_4^-. Le deuxième stade de dissociation

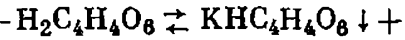
$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{--}$$

bien que se produise d'une façon très notable ($K_2 = 1{,}2\cdot 10^{-2}$), n'est pas cependant complet. Aussi pour des concentrations pas trop faibles de SO_4^{--} et des concentrations assez grandes de H^+, ces ions s'unissent partiellement et forment des anions HSO_4^-. Par conséquent, dans ce cas, la valeur du pH de la solution ne peut être sans importance. Les sulfates peu solubles doivent précipiter un peu moins complètement à partir de solutions fortement acides qu'à partir de solutions neutres ou alcalines. En analyse qualita-

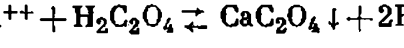
tive, on ne doit tenir compte de ce fait que pour la précipitation des sulfates légèrement plus solubles, comme $CaSO_4$, $SrSO_4$ et $PbSO_4$. $BaSO_4$, le moins soluble des sulfates, précipite assez complètement, même à partir de solutions fortement acides.

Ajustage de la valeur du pH *de la solution.* Pour obtenir une séparation suffisamment complète, il faut ajuster convenablement le pH de la solution. Cela se fait en ajoutant à la solution étudiée des acides, des bases ou des tampons appropriés. On ajoute goutte à goutte l'acide ou la base en agitant constamment la solution et en l'essayant avec le papier indicateur ou avec l'indicateur universel. On met parfois l'indicateur dans la solution étudiée en continuant d'ajouter l'acide ou la base jusqu'à ce qu'une goutte en excès fasse varier sa couleur.

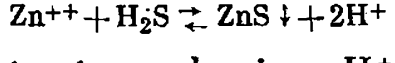
Quand on choisit l'acide ou la base, il faut être sûr que les ions introduits ainsi ne gênent pas la recherche de tels ou tels ions dans la solution et que leur présence n'entraîne aucune complication dans la marche ultérieure de l'analyse. Par exemple, pour la recherche de l'ion K^+, il ne faut pas neutraliser la solution acide avec KOH ou NH_4OH ; on emploie obligatoirement NaOH. Par contre, pour la recherche de l'ion Na^+, on utilise pour neutraliser la solution non pas NaOH mais KOH. De même, pour la neutralisation de solutions alcalines pouvant contenir des cations du IIème groupe analytique ou des ions Pb^{++}, il ne faut pas employer l'acide sulfurique, car il précipiterait les sulfates peu solubles de ces cations, ce qui compliquerait l'analyse. Dans beaucoup de cas, il ne suffit pas obtenir le pH convenable avant la précipitation de la solution, mais il faut également tenir compte de la variation possible du pH par suite de la réaction de précipitation. C'est ce qui se passe lorsqu'on précipite les sels peu solubles par des acides libres correspondants :



$$K^+ + H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows KHC_4H_4O_6 \downarrow + H^+$$



$$Ca^{++} + H_2C_2O_4 \rightleftarrows CaC_2O_4 \downarrow + 2H^+$$



$$Zn^{++} + H_2S \rightleftarrows ZnS \downarrow + 2H^+$$

Ces équations montrent que les ions H^+ se forment dans ces réactions, en sorte que le pH de la solution diminue progressivement au fur et à mesure que la précipitation se poursuit. La précipitation sera donc incomplète si on ne prend pas de précautions contre cette diminution du pH. On sait que les divers mélanges tampons ont la propriété de s'opposer à la variation du pH. Aussi faut-il ajuster le pH en ajoutant à la solution un tampon convenable. Par exemple, les deux premières réactions ci-dessus s'effectuent en présence de tampon acétique à pH $\approx$ 4,7 et les ions K^+ et Ca^{++} précipitent complètement par suite de la fixation des ions H^+ par

les anions CH_3COO^- de l'acétate de sodium. De la même façon, on peut effectuer la précipitation de l'ion Zn^{++} par le sulfure d'hydrogène en présence de tampon formique (acide formique HCOOH et un formiate) à pH $\approx$ 2. Le sulfure de zinc est précipité presque totalement, alors que la précipitation des autres sulfures des cations du IIIème groupe est empêchée. On peut utiliser ce procédé pour la recherche par la méthode fractionnée de l'ion Zn^{++} en présence de tous les autres cations du IIIème groupe.

L'emploi de mélanges tampons est commode du fait que ces mélanges créent un pH déterminé malgré la présence de faibles quantités d'acide ou de base dans la solution avant leur addition. Il ne faut cependant pas oublier que tout tampon a un pouvoir tampon défini et peut fixer une quantité déterminée, et pas trop élevée, d'ions H^+ et OH^-. Si l'un quelconque de ces ions est en trop grand excès, le pH de la solution n'aura pas la valeur que nous attendons à obtenir, et sa constance ne se maintiendra pas (v. p. 81).

Il en résulte que dans les solutions fortement acides ou fortement basiques, il faut ou bien neutraliser une grande partie de l'acide ou de la base avant d'y ajouter le tampon, ou bien employer des tampons d'une capacité tampon assez élevée, c'est-à-dire ayant des concentrations suffisamment grandes de leurs composants. Ce n'est que dans ces conditions que l'action du mélange tampon est efficace.

§ 27. Précipitation fractionnée

Il arrive souvent en analyse que le réactif utilisé forme des électrolytes peu solubles non pas avec un mais avec deux ou plusieurs ions présents dans la solution. Cela s'observe, par exemple, dans le cas des réactifs généraux. Comment la précipitation des ions se produit-elle dans ce cas? L'application de la règle du produit de solubilité permet d'élucider cette question si importante en analyse.

Supposons que nous ayons un mélange de solutions de KCl et de K_2CrO_4 avec la concentration $[Cl^-] = [CrO_4^{--}] = 1 \cdot 10^{-1}$ ion-g/l. Ajoutons goutte à goutte à ce mélange une solution de $AgNO_3$. Les ions Cl^- et CrO_4^{--} rencontrent alors les ions Ag^+, ce qui rend possibles les réactions

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$$

$$2Ag^+ + CrO_4^{--} = Ag_2CrO_4 \downarrow$$

Lequel de deux sels va précipiter en premier lieu? Evidemment, *celui pour lequel le produit de solubilité sera atteint le premier* (c'est-à-dire pour la plus petite concentration des ions Ag^+). Les valeurs de la concentration de Ag^+ nécessaires pour que commence la préci-

pitation de AgCl et de Ag_2CrO_4, aux concentrations données de Cl^- et CrO_4^{--} dans la solution, peuvent être facilement calculées d'après les produits de solubilité de ces sels (v. *Appendice IV*):

$$[Ag^+]\cdot[Cl^-] = Ps_{AgCl} = 1,6\cdot 10^{-10}$$

$$[Ag^+]^2\cdot[CrO_4^{--}] = Ps_{Ag_2CrO_4} = 9\cdot 10^{-12}$$

Exprimons respectivement les concentrations indiquées par $[Ag^+]_{AgCl}$ et $[Ag^+]_{Ag_2CrO_4}$. Nous pouvons écrire:

$$[Ag^+]_{AgCl} = \frac{Ps_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1,6\cdot 10^{-10}}{1\cdot 10^{-1}} = 1,6\cdot 10^{-9} \text{ ion-g/l}$$

$$[Ag^+]_{Ag_2CrO_4} = \sqrt{\frac{Ps_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{--}]}} = \sqrt{\frac{9\cdot 10^{-12}}{1\cdot 10^{-1}}} = 9,5\cdot 10^{-6} \text{ ion-g/l}$$

Ainsi, c'est AgCl qui précipite le premier. Ce sel étant le moins soluble *, son produit de solubilité est atteint plus tôt que celui de Ag_2CrO_4.

Tout ce qui vient d'être dit peut être vérifié expérimentalement. A cet effet, mélangeons dans un petit tube à essai quelques gouttes de solutions de KCl et de K_2CrO_4 de la même concentration molaire, ajoutons goutte à goutte au mélange obtenu une solution de $AgNO_3$ en agitant bien à chaque fois le contenu du tube. Il se dépose d'abord le précipité blanc caillebotté de AgCl, puis le précipité rouge brique de Ag_2CrO_4.

Quand le précipité du dernier sel commence-t-il à se former? Cela est facile à calculer à partir du produit de solubilité. En effet, le produit des concentrations des ions $[Ag^+]\cdot[Cl^-]$ reste constant et égal à Ps_{AgCl} pendant toute la précipitation. Au fur et à mesure de la précipitation des ions Cl^-, la concentration des ions Ag^+ dans la solution doit augmenter. Elle atteint progressivement la valeur nécessaire à la précipitation des ions CrO_4^{--}; les deux sels se mettent alors à précipiter à la fois (en quantités relatives déterminées par le rapport des concentrations dans la solution à ce moment). Cela se produit si

$$\frac{Ps_{AgCl}}{[Cl^-]} = \sqrt{\frac{Ps_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{--}]}}$$

En transformant cette expression, nous obtenons:

$$\frac{\sqrt{[CrO_4^{--}]}}{[Cl^-]} = \frac{\sqrt{Ps_{Ag_2CrO_4}}}{Ps_{AgCl}} = \frac{\sqrt{9\cdot 10^{-12}}}{1,6\cdot 10^{-10}} \approx 2\cdot 10^4$$

La concentration des ions CrO_4^{--} dans la solution est par hypothèse de $1\cdot 10^{-1}$ ion-g/l. Il est donc facile de trouver la concentra-

* Voir ce qui est dit sur la solubilité de AgCl et de Ag_2CrO_4 p. 123.

tion des ions Cl^- à ce moment :

$$\frac{\sqrt{1\cdot 10^{-1}}}{[Cl^-]} \approx 2\cdot 10^4$$

ou

$$[Cl^-] \approx \frac{0,32}{2\cdot 10^4} = 1,6\cdot 10^{-5} \text{ ion-g/l}$$

Par conséquent, la précipitation des ions CrO_4^{--} ne commence qu'après élimination pratiquement complète des ions Cl^- de la solution. Ainsi, la *précipitation des ions d'un mélange a lieu d'une façon fractionnée, la précipitation de différents électrolytes peu solubles s'accomplit dans le même ordre que celui dans lequel sont atteintes les valeurs de leurs produits de solubilité lorsque la concentration des ions du réactif précipitant s'élève.*

Pour des concentrations initiales différentes des ions à précipiter, l'ordre dans lequel ils précipitent dépend également de leurs concentrations et il peut être inversé par une variation convenable de celles-ci. Par exemple, si on choisit la concentration des ions Cl^- et CrO_4^{--} de façon à ce que

$$\frac{\sqrt{[CrO_4^{--}]}}{[Cl^-]} > \frac{\sqrt{Ps_{Ag_2CrO_4}}}{Ps_{AgCl}}$$

c'est Ag_2CrO_4, et non AgCl, qui précipite le premier.

§ 28. Dissolution des précipités

Les exemples étudiés ci-dessus montrent comment on utilise la règle du produit de solubilité pour résoudre diverses questions liées à la précipitation des ions sous forme d'électrolytes peu solubles. Cette règle n'est pas moins utile pour résoudre le problème inverse, aussi important pour l'analyse, qui consiste à trouver les conditions nécessaires au passage des précipités peu solubles dans la solution.

Admettons qu'il faille dissoudre un précipité de $Mg(OH)_2$ [par exemple pour rechercher l'ion Mg^{++} dans la solution obtenue et s'assurer que le précipité est bien $Mg(OH)_2$]. Notons que la solution qui est en contact avec ce précipité est saturée par rapport à $Mg(OH)_2$. Cela signifie que le produit ionique $[Mg^{++}]\cdot[OH^-]^2$ est égal à $Ps_{Mg(OH)_2}$, soit $5\cdot 10^{-12}$ (à 25°).

Que se produira-t-il si on met dans cette solution un peu d'un acide quelconque? Les ions hydrogène de l'acide fixeront les ions hydroxyle présents dans la solution (et obtenus par suite de la dissociation de l'hydroxyde de magnésium) en formant des molécules non dissociées de H_2O. Le produit ionique $[Mg^{++}]\cdot[OH^-]^2$ tombera donc au-dessous de la valeur du $Ps_{Mg(OH)_2}$. La solution se trouvera

alors non saturée par rapport à l'hydroxyde de magnésium et dissoudra le précipité de celui-ci qui est en son contact. Cela continuera évidemment jusqu'à ce que le produit ionique $[Mg^{++}]\cdot[OH^-]^2$ atteigne de nouveau la valeur de $Ps_{Mg(OH)_2}$, après quoi l'équilibre s'établira. Mais si on continue à ajouter de l'acide, cet équilibre sera rompu et de nouvelles quantités de précipité passeront en solution. A la fin, tout le précipité sera dissous.

Nous voyons donc que, *pour dissoudre un précipité d'un électrolyte peu soluble, il faut fixer l'un des ions constituant le précipité. A cet effet, on introduit dans la solution un électrolyte dont les ions peuvent former des composés peu dissociés avec un des ions de l'électrolyte peu soluble.*

La réaction qui se produit par action des acides sur $Mg(OH)_2$ peut être représentée sous forme ionique :

$$Mg(OH)_2 + 2H^+ = Mg^{++} + 2H_2O$$

Les autres bases peu solubles se dissolvent dans les acides de façon analogue. Ainsi :

$$Mn(OH)_2 + 2H^+ = Mn^{++} + 2H_2O$$
$$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{+++} + 3H_2O$$

Mais les ions OH^- peuvent être fixés autrement, en introduisant dans la solution les ions NH_4^+ ; il se forme alors NH_4OH, composé peu dissocié. De ce fait, une série d'hydroxydes se dissout non seulement dans les acides mais aussi dans les sels d'ammonium :

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ = Mg^{++} + 2NH_4OH$$
$$Mn(OH)_2 + 2NH_4^+ = Mn^{++} + 2NH_4OH$$

NH_4OH étant beaucoup plus dissocié que H_2O, la concentration des ions OH^- dans la solution ne diminue pas si fortement que dans le cas où on ajoute un acide. Aussi l'action dissolvante des sels d'ammonium sur les hydroxydes doit-elle se manifester beaucoup plus faiblement que celle des acides. Effectivement, seules quelques bases, plus solubles, se dissolvent dans les sels ammoniacaux. Par contre, les hydroxydes moins solubles, tels que $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, qui se dissolvent facilement dans les acides sont non solubles dans les sels ammoniacaux.

Les *acides peu solubles dans l'eau* peuvent évidemment être dissous en fixant les ions H^+ de la solution par des ions OH^- (en ajoutant une base quelconque). Par exemple :

$$H_2WO_4 + 2OH^- = WO_4^{--} + 2H_2O$$

Les *sels peu solubles d'acides faibles* doivent être dissous dans les acides parce que les ions H^+ de l'acide fixent les anions du sel

en molécules non dissociées d'un acide faible correspondant :

$$KHC_4H_4O_6 + H^+ = H_2C_4H_4O_6 + K^+$$

Les anions $HC_4H_4O_6^-$ cédés à la solution par le précipité s'unissent aux ions H^+ en formant des molécules d'acide tartrique $H_2C_4H_4O_6$ très peu dissocié. Mais à mesure que la concentration de ces anions diminue dans la solution, la concentration des ions K^+ croît du fait de la dissolution du précipité de $KHC_4H_4O_6$. De la même façon, le précipité de CaC_2O_4 se dissout dans les acides par suite des réactions

$$CaC_2O_4 + H^+ = Ca^{++} + HC_2O_4^-$$
$$HC_2O_4^- + H^+ = H_2C_2O_4$$

La dissolution des précipités de sulfures peu solubles dans l'eau s'obtient d'une façon analogue. Par exemple :

$$ZnS + H^+ = Zn^{++} + HS^-$$
$$HS^- + H^+ = H_2S \uparrow$$

Par contre, les *sels peu solubles d'acides forts* (par exemple $BaSO_4$, $SrSO_4$, AgCl, AgI) ne se dissolvent pas dans les acides, car dans ce cas, il ne peut se former de composés peu dissociés *.

Il convient d'analyser la dissolution des précipités de sels acides. On sait qu'un sel comme $KHC_4H_4O_6$ se dissout non seulement dans les acides, mais aussi dans les bases. Ceci s'explique par le fait que les ions $HC_4H_4O_6^-$ cédés à la solution par le précipité de $KHC_4H_4O_6$ sont partiellement dissociés selon l'équation

$$HC_4H_4O_6^- \rightleftarrows H^+ + C_4H_4O_6^{--}$$

En introduisant les ions OH^- avec la base, on fixe les ions H^+ formés par dissociation, ce qui fait déplacer l'équilibre à droite et diminuer la concentration des ions $HC_4H_4O_6^-$. Par conséquent, la concentration des ions K^+ va augmenter et le précipité se dissoudra si la quantité de base est suffisante. Cette réaction s'écrit sous forme ionique :

$$KHC_4H_4O_6 + OH^- = K^+ + C_4H_4O_6^{--} + H_2O$$

Dans tous les cas étudiés, la cause de la fixation des ions lors de la dissolution de précipités était la formation de molécules non dissociées d'un électrolyte faible (eau, acides faibles, NH_4OH, etc.).

Mais la fixation des ions peut aussi se produire *par formation d'ions complexes assez stables.* Aussi la formation des composés com-

---

* Il faut constater d'ailleurs que, par suite de la fixation des ions SO_4^{--} par les ions H^+ de l'acide avec formation d'anions HSO_4^- la solubilité des sulfates peu solubles augmente un peu sous l'action des acides (p. 140).

plexes * provoque-t-elle très souvent la dissolution des précipités. Par exemple, le chlorure d'argent, pratiquement insoluble dans les acides, se dissout très bien dans NH_4OH. La cause en est que les ions Ag^+ cédés à la solution par le précipité forment avec les molécules de NH_3 (toujours présentes dans la solution de NH_4OH du fait de la réversibilité de la réaction entre NH_3 et H_2O) des ions complexes $[Ag(NH_3)_2]^+$. La diminution de la concentration des ions Ag^+ dans la solution qui en résulte entraîne la destruction de l'équilibre entre la solution et le précipité et le passage de ce dernier en solution.

Cette réaction s'écrit sous forme ionique :

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

De la même façon, le précipité de HgI_2 se dissout facilement dans KI, car les ions Hg^{++} cédés par lui à la solution forment avec les ions I^- (provenant de la dissociation de KI) des ions complexes $[HgI_4]^{--}$

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

ou

$$HgI_2 + 2I^- = [HgI_4]^{--}$$

Comme on le voit, l'introduction des ions communs I^- non seulement ne diminue pas la solubilité du précipité de HgI_2, mais encore elle entraîne sa dissolution complète.

La possibilité de la formation des complexes est une des causes qui interdisent d'ajouter un grand excès de réactif précipitant dans les réactions de séparation.

Enfin, la dissolution des précipités est très souvent liée à divers processus d'oxydo-réduction. Ainsi, les sulfures CoS, NiS, CuS, Bi_2S_3, etc., insolubles dans les autres acides, se dissolvent bien par chauffage avec HNO_3 concentré. Dans le cas de CuS, la réaction s'effectue selon l'équation

$$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 3S\downarrow + 2NO\uparrow$$

Le mécanisme de cette réaction consiste dans l'oxydation par l'acide nitrique des ions S^{--}, cédés à la solution par le précipité, en soufre libre. En conséquence, la concentration des ions S^{--} diminue dans la solution et celle des ions Cu^{++} augmente, c'est-à-dire que le précipité de CuS se dissout.

* Les composés complexes avec lesquels les étudiants ont fait connaissance dans le cours de chimie générale sont étudiés en détail aux §§ 46-49. Rappelons ici que les ions complexes entrant dans la composition de ces corps, $[Ag(NH_3)_2]^+$ par exemple, peuvent bien se dissocier avec formation d'ions simples correspondants (Ag^+), mais le degré de cette dissociation est extrêmement faible. Aussi la formation de ces ions complexes agit-elle sur la dissolution des précipités de façon analogue à la formation de molécules non dissociées d'électrolytes faibles.

On rencontre fréquemment des cas analogues où un précipité insoluble dans HCl peut être dissous par HNO_3. Aussi, pour dissoudre différentes substances peu solubles dans l'eau, on essaie d'abord l'action de HCl. Si le précipité ne se dissout pas dans ce dernier, on fait agir sur lui HNO_3 concentré et, enfin, l'eau régale (mélange de 1 volume de HNO_3 concentré et de 3 volumes de HCl concentré) dont l'action oxydante est encore plus forte que celle de l'acide nitrique.

Pour dissoudre un précipité, il est parfois nécessaire de réduire l'un des ions qui entrent dans sa composition. Par exemple, le précipité d'hydroxyde de manganèse tétravalent $MnO(OH)_2$ ne se dissout pas dans H_2SO_4, mais si on ajoute KNO_2 ou $NaNO_2$ à la solution, Mn^{+IV} sera alors réduit en Mn^{+II} et la dissolution sera possible * :

$$MnO(OH)_2 + KNO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + KNO_3 + 2H_2O$$

Naturellement, l'emploi des oxydants (ou des réducteurs) n'a de sens que si l'un des ions est susceptible de s'oxyder (ou de se réduire).

Par contre, essayer de dissoudre dans HNO_3 ou dans l'eau régale un précipité de $BaSO_4$ dans lequel les éléments correspondants (Ba et S) sont à leur valence supérieure et ne peuvent s'oxyder, serait parfaitement inutile.

On trouvera quelques renseignements complémentaires sur le processus de dissolution aux §§ 40 et 112.

§ 29. Transformation des électrolytes peu solubles les uns dans les autres

Les réactions par lesquelles un électrolyte peu soluble (Ag_2CrO_4, par exemple) se transforme en un autre (AgCl) par action d'un réactif approprié (KCl) sont très voisines du processus de dissolution des précipités que nous venons d'étudier.

Il est facile de comprendre la cause de telles réactions. La solution qui surnage le précipité de Ag_2CrO_4 contient des ions Ag^+; ceux-ci rencontrent les ions Cl^- quand on ajoute KCl à la solution. Puisque AgCl est moins soluble que Ag_2CrO_4, la concentration des ions Ag^+ est suffisante pour dépasser le produit de solubilité du chlorure d'argent, lequel doit précipiter. Mais l'élimination des ions Ag^+ de la solution rend celle-ci non saturée par rapport à Ag_2CrO_4, aussi ce dernier doit-il se dissoudre. Les ions Ag^+ qui apparaissent dans ces conditions seront, cette fois encore, fixés aussitôt par les ions Cl^-, et ainsi de suite. Il est évident que tous

* Les chiffres romains désignent la valence de l'élément.

ces processus, qui répondent au schéma suivant :

$$\begin{array}{c} Ag_2CrO_4 \rightleftarrows 2Ag^+ + CrO_4^{--} \\ + \\ 2KCl \longrightarrow 2Cl^- + 2K^+ \\ \downarrow \\ 2AgCl \\ \text{(précipité)} \end{array}$$

conduiront, s'il y a assez de KCl, à la transformation complète de Ag_2CrO_4 en AgCl.

L'expérience permet de s'assurer qu'il en est bien ainsi. Ajoutons à quelques gouttes d'une solution de K_2CrO_4 une solution de $AgNO_3$. Nous obtenons ainsi un précipité de Ag_2CrO_4, nous ajoutons dans le tube à essai un excès d'une solution de KCl et nous l'agitons. Le précipité vire du rouge (Ag_2CrO_4) au blanc (AgCl).

De la même façon, il est facile d'obtenir la transformation de divers autres composés peu solubles en composés encore moins solubles. Par exemple, le précipité de $SrSO_4$ ($Ps = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$) se transforme en $SrCO_3$ ($Ps = 1{,}6 \cdot 10^{-9}$) par action d'une solution de Na_2CO_3. Cela revêt une grande importance pratique, car $SrSO_4$, en tant que sel peu soluble d'un acide fort, ne se dissout pas dans les acides (§ 28). Aussi, pour faire passer le sulfate de strontium en solution, on le transforme en carbonate, c'est-à-dire en sel soluble dans les acides.

Si on compare les produits de solubilité de $BaSO_4$ ($Ps = 1{,}1 \times \times 10^{-10}$) et de $BaCO_3$ ($Ps = 8 \cdot 10^{-9}$), il peut sembler qu'on ne puisse transformer le sulfate de baryum en carbonate par ce moyen. Mais il n'en est pas ainsi. Le précipité de $BaCO_3$ se forme toutes les fois que son produit de solubilité est dépassé, c'est-à-dire à condition que

$$[Ba^{++}] \cdot [CO_3^{--}] > Ps_{BaCO_3}$$

ou

$$[Ba^{++}] > \frac{Ps_{BaCO_3}}{[CO_3^{--}]}$$

Mais la concentration des ions Ba^{++} dans le cas considéré est déterminée par la solubilité de $BaSO_4$ et égale à

$$[Ba^{++}] = \frac{Ps_{BaSO_4}}{[SO_4^{--}]}$$

Si nous comparons cette expression avec l'inégalité ci-dessus, nous arrivons à la conclusion que la transformation de $BaSO_4$ en $BaCO_3$ doit se produire à condition que

$$\frac{Ps_{BaSO_4}}{[SO_4^{--}]} > \frac{Ps_{BaCO_3}}{[CO_3^{--}]}$$

ou

$$\frac{[CO_3^{--}]}{[SO_4^{--}]} > \frac{Ps_{BaCO_3}}{Ps_{BaSO_4}}$$

Si nous portons dans cette expression les valeurs numériques des produits de solubilité, nous obtenons :

$$\frac{[CO_3^{--}]}{[SO_4^{--}]} > \frac{8 \cdot 10^{-9}}{1{,}1 \cdot 10^{-10}} \quad \text{ou} \quad \frac{[CO_3^{--}]}{[SO_4^{--}]} > 73$$

Par conséquent, pour que la transformation de $BaSO_4$ en $BaCO_3$ ait lieu, il faut que la concentration des ions CO_3^{--} dans la solution dépasse de plus de 73 fois la concentration des ions SO_4^{--}. Cette dernière étant très faible ($\sim 1 \cdot 10^{-5}$ ion-g/l), cette condition est facile à réaliser.

Toutefois, on voit que cette réaction n'aboutit pas. En effet, de l'équation

$$BaSO_4 + CO_3^{--} \rightleftarrows BaCO_3 + SO_4^{--}$$

il ressort que, à mesure que la réaction se poursuit, la concentration des ions CO_3^{--} diminue et celle des ions SO_4^{--} augmente. Mais dès que le rapport de ces concentrations atteindra 73, l'équilibre s'établira et la transformation de $BaSO_4$ en $BaCO_3$ cessera.

Si, cependant, on décante la liqueur surnageant le précipité et qu'on fasse agir sur lui une nouvelle portion de solution de carbonate, la réaction recommence. En répétant cette opération plusieurs fois, on peut obtenir la transformation complète de $BaSO_4$ en $BaCO_3$.

Donc, bien que la transformation de $BaSO_4$ en un composé plus soluble $BaCO_3$ soit possible, elle se fait difficilement et, si on ne le traite qu'une seule fois par le réactif (Na_2CO_3), elle n'est pas complète. On comprend facilement que la possibilité même de la transformation est fondée sur le fait que les produits de solubilité du sulfate de baryum et du carbonate de baryum ne diffèrent pas considérablement entre eux (de 73 fois).

Mais si on prend la réaction

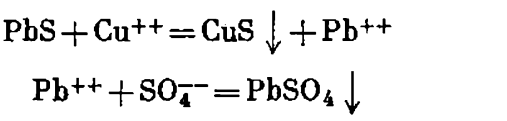
$$AgI + Cl^- \rightleftarrows AgCl + I^-$$

dans laquelle le produit de solubilité du composé formé (AgCl) dépasse de 1 000 000 de fois le produit de solubilité du composé initial (AgI), la réaction ne se réalisera pratiquement pas même si on traite à plusieurs reprises le précipité (AgI) par la solution de réactif (KCl). Au contraire, la réaction inverse, c'est-à-dire la transformation de AgCl en AgI, s'effectue très facilement et va jusqu'au bout avec un seul traitement de AgCl par une solution de KI. On peut s'en assurer expérimentalement. Si, après avoir obtenu un précipité de AgCl et l'avoir séparé de la solution mère, on l'agite

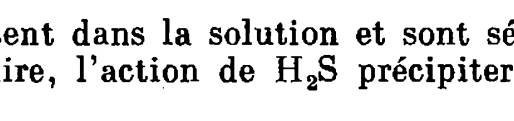
avec une solution de KI, le précipité jaunit par suite de la transformation de AgCl en AgI.

Les processus de transformation des composés peu solubles les uns dans les autres peuvent être utilisés avec succès pour séparer les ions, particulièrement par la méthode fractionnée. Les réactifs solides peu solubles dans l'eau utilisés comme réactifs précipitants sont parfois bien plus avantageux que les réactifs solubles du fait de la grande sélectivité de leur action. Par exemple, si on fait agir sur une solution contenant les ions S^{--} et SO_3^{--} un sel soluble de cadmium, $CdSO_4$ par exemple, les deux anions indiqués seront précipités, car les sels de cadmium qu'ils forment sont peu solubles. Mais si on remplace $CdSO_4$ par le sel peu soluble $CdCO_3$ dont la solubilité est plus élevée que celle de CdS mais moins grande que celle de $CdSO_3$, nous ne précipiterons de la solution que les ions S^{--}, mais pas les ions SO_3^{--}.

On peut séparer de la même façon les ions Cu^{++} des ions Cd^{++} en agissant sur la solution sulfurique qui les contient par PbS solide. Les réactions suivantes se produisent :



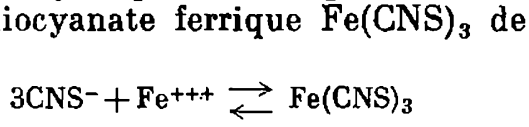
$$PbS + Cu^{++} = CuS\downarrow + Pb^{++}$$



$$Pb^{++} + SO_4^{--} = PbSO_4\downarrow$$

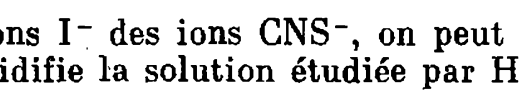
Les ions Cd^{++} restent dans la solution et sont séparés ainsi des ions Cu^{++}. Au contraire, l'action de H_2S précipiterait les sulfures des deux métaux.

Les réactions liées à la transformation de composés peu solubles en d'autres composés encore moins solubles dans des conditions données peuvent être utilisées pour séparer les ions par une autre méthode. Dans certains cas, il se trouve possible, en agissant par un réactif convenable sur un mélange de divers corps présents dans un précipité, de faire passer en solution un seul ion ; celui-ci sera ainsi isolé de tous les autres et pourra être recherché dans la solution obtenue par les réactions appropriées. Ainsi, on recherche l'anion de l'acide thiocyanique HCNS par action de $FeCl_3$, avec lequel il forme le thiocyanate ferrique $Fe(CNS)_3$ de couleur rouge intense :



$$3CNS^- + Fe^{+++} \rightleftarrows Fe(CNS)_3$$

La présence d'ions I^- dans la solution gêne cette réaction, car en réduisant les ions Fe^{+++}, ils fournissent de l'iode, élément qui donne à la solution une couleur brun-rouge rappelant celle de $Fe(CNS)_3$:



$$2I^- + 2Fe^{+++} = I_2 + 2Fe^{++}$$

Pour séparer les ions I^- des ions CNS^-, on peut procéder de la façon suivante. On acidifie la solution étudiée par HNO_3 et on fait

agir sur elle une solution de $AgNO_3$. Les ions I^- et CNS^- précipitent sous forme de AgI et de AgCNS. On sépare le précipité de la solution, on le lave et on l'agite avec une solution de KBr. Comme Ps_{AgBr} ($7{,}7 \cdot 10^{-13}$) est inférieur à Ps_{AgCNS} ($1{,}16 \cdot 10^{-12}$), le thiocyanate d'argent se transforme en bromure d'argent :

$$AgCNS + Br^- = AgBr + CNS^-$$

Les ions CNS^- peuvent être recherchés dans la solution par la réaction avec $FeCl_3$. Comme Ps_{AgI} ($1{,}5 \cdot 10^{-16}$) est beaucoup plus faible que Ps_{AgBr}, la transformation de AgI en AgBr et, par conséquent, le passage des ions I^- en solution ne se produisent pratiquement pas (par action de KBr). Ainsi, les ions I^- ne gênent pas la recherche des ions CNS^-.

Le choix du réactif dont l'action extraira du précipité un ion donné ne peut être fondé sur la comparaison des produits de solubilité des sels correspondants que si les formules des précipités formés sont de même type, comme c'était le cas de l'exemple étudié. Mais si les précipités ont des formules de types différents, par exemple $Ag_4[Fe(CN)_6]$ et AgBr ou AgI et Ag_2S, pour choisir le réactif il est nécessaire d'employer ce qu'on appelle *produits de solubilité réduits*. Ainsi pour la réaction

$$Ag_4[Fe(CN)_6] + 4Br^- \rightleftarrows 4AgBr + [Fe(CN)_6]^{=\,=}$$

la constante d'équilibre égale à

$$K = \frac{[Fe(CN)_6]^{=\,=}}{[Br^-]^4} = \frac{Ps_{Ag_4[Fe(CN)_6]}}{(Ps_{AgBr})^4} = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-41}}{(7{,}7 \cdot 10^{-13})^4} = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-41}}{3{,}5 \cdot 10^{-49}} = 4{,}3 \cdot 10^7$$

ne dépend pas de la première, mais de la quatrième puissance de Ps_{AgBr}. Cette dernière valeur ($3{,}5 \cdot 10^{-49}$) est appelée (d'après N. Tananaev) produit de solubilité réduit du bromure d'argent. Pour trouver cette valeur, on élève le produit de solubilité de la substance correspondante (AgBr) à une puissance égale au coefficient qui précède la formule de cette substance dans l'équation de la réaction.

Le fait que la constante d'équilibre de la réaction étudiée est très grande ($4{,}3 \cdot 10^7$) montre qu'à l'équilibre, la concentration du produit de la réaction, c'est-à-dire des ions $[Fe(CN)_6]^{=\,=}$, est beaucoup plus grande que la concentration des ions Br^- restés dans la solution. Cela signifie que *l'équilibre de la réaction est fortement déplacé à droite, c'est-à-dire dans le sens de la formation de la substance* (AgBr) *qui possède le plus petit produit de solubilité réduit.*

Si on dispose les divers sels d'argent par ordre de valeur décroissante de leurs produits de solubilité réduits, on obtient la série suivante * :

$Ag_3[Fe(CN)_6]$	$\rightarrow$	AgCl	$\rightarrow$	$Ag_4[Fe(CN_6)]$	$\rightarrow$	AgCN	$\rightarrow$
$(9{,}8 \cdot 10^{-26})^{4/3}$		$(1{,}56 \cdot 10^{-10})^4$		$1{,}5 \cdot 10^{-41}$		$(2 \cdot 10^{-12})^4$	
$4{,}5 \cdot 10^{-34}$		$5{,}9 \cdot 10^{-40}$		$1{,}5 \cdot 10^{-41}$		$1{,}6 \cdot 10^{-47}$	

$\rightarrow$	AgCNS	$\rightarrow$	AgBr	$\rightarrow$	AgI	$\rightarrow$	Ag_2S
	$(1{,}16 \cdot 10^{-12})^4$		$(7{,}7 \cdot 10^{-13})^4$		$(1{,}5 \cdot 10^{-16})^4$		$(1{,}6 \cdot 10^{-49})^2$
	$1{,}8 \cdot 10^{-48}$		$3{,}5 \cdot 10^{-49}$		$5{,}1 \cdot 10^{-64}$		$3{,}6 \cdot 10^{-98}$

* Les valeurs numériques des produits de solubilité réduits sont données à la ligne inférieure de la série. La ligne médiane indique le procédé de calcul à employer.

La transformation des composés peu solubles les uns dans les autres se fait principalement dans le sens de la formation des composés ayant les plus petits produits de solubilité réduits. Par conséquent, si on fait agir une solution de KI sur les précipités de tous les sels d'argent formant la série considérée, ceux d'entre eux qui sont placés à gauche de AgI se transformeront en ce dernier, et les anions correspondants, c'est-à-dire $[Fe(CN)_6]^{---}$, Cl^-, $[Fe(CN)_6]^{==}$, CNS^- et Br^-, passeront en solution. Par contre, Ag_2S qui se trouve à droite de AgI et a un produit de solubilité réduit plus petit ne se transformera pratiquement pas en iodure d'argent par action de KI, et les ions S^{--} ne passeront pas en solution en quantité tant soit peu notable.

D'ailleurs, cette règle n'est juste qu'à la condition que les produits de solubilité réduits diffèrent assez fortement. Par exemple, des quantités notables d'ions CNS^- passent en solution non seulement par action d'une solution de bromure sur un précipité de AgCNS, mais aussi par action d'une solution de chlorure, bien que le produit de solubilité réduit du chlorure d'argent soit inférieur à celui du thiocyanate d'argent.

Des séries semblables à celle qui a été étudiée ci-dessus peuvent être également établies pour d'autres composés peu solubles, par exemple pour les sels de baryum, de plomb, les sulfures de différents métaux.

Les exemples examinés plus haut donnent une idée de la nature et de l'importance de la *règle des séries* proposée par N. Tananaev.

§ 30. Sens des réactions d'échange

L'un des principaux facteurs qui déterminent le sens des réactions d'échange est évidemment la faible solubilité d'un des produits de réaction. En effet, si le produit de solubilité d'un des électrolytes qui se forme lors de la réaction est assez faible, il sera fortement dépassé et la réaction se produira dans le sens de la précipitation pratiquement complète de l'électrolyte. Si plusieurs électrolytes peu solubles peuvent se former dans la réaction, le moins soluble d'entre eux précipitera en premier lieu, et ainsi de suite.

Un autre facteur déterminant le sens des réactions d'échange est la formation de composés peu dissociés, phénomène que nous avons rencontré par exemple en étudiant les processus de dissolution des précipités. La réaction de neutralisation appartient également à ce type de réactions ; elle consiste, comme on le sait, à unir les ions H^+ et OH^- :

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

La formation de corps peu dissociés a aussi pour conséquence les processus par lesquels les acides faibles et les bases faibles sont chassés des sels correspondants par les acides forts et les bases fortes. Si on fait agir une solution de HCl sur une solution d'acétate de sodium CH_3COONa, une grande partie des ions H^+ de l'acide sera aussitôt fixée par les ions CH_3COO^- pour former des molécules non dissociées d'acide acétique (acide faible) :

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

ou

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$$

La réaction de la solution devient alors beaucoup moins acide.

On utilise souvent ce phénomène dans la pratique pour abaisser l'acidité d'une solution quand on a affaire à la formation de précipités solubles dans les acides forts, mais insolubles dans l'acide acétique (par exemple $KHC_4H_4O_6$, CaC_2O_4, $BaCrO_4$, ZnS) en réalisant les réactions correspondantes en présence d'acétate de sodium. S'il y a un certain excès de ce dernier, on a un tampon acétique qui maintient un pH constant suffisant pour que ces sels précipitent complètement.

L'interaction entre les acides forts et les sels d'acides faibles est parfois utilisée pour neutraliser des solutions acides ; on emploie généralement les carbonates Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$, etc. ; il se forme de l'acide H_2CO_3 libre qui se décompose en anhydride et en eau :

$$2HCl + CaCO_3 = CaCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

ou

$$2H^+ + CaCO_3 = Ca^{++} + CO_2 \uparrow + H_2O$$

On peut aussi substituer la base faible NH_4OH à une base forte en agissant sur une solution par un sel ammoniacal quelconque :

$$NaOH + NH_4Cl = NaCl + NH_4OH$$

ou

$$OH^- + NH_4^+ = NH_4OH$$

La diminution de la concentration de tels ou tels ions dans la solution, diminution qui est nécessaire pour qu'il se produise une réaction d'échange, peut provenir non seulement de la formation de composés peu solubles ou peu dissociés, mais aussi de la formation d'un composé volatil dans des conditions données. C'est ce qu'on observe dans la réaction

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl \uparrow$$

si on l'effectue en chauffant ou en l'absence d'eau, HCl se dégage alors sous forme gazeuse.

De la même façon, quand on évapore les solutions de nitrates avec H_2SO_4, l'acide sulfurique en chasse HNO_3 libre qui se dégage sous forme de vapeurs :

$$Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2HNO_3 \uparrow$$

On emploie ce procédé pour éliminer les ions NO_3^- dans tous les cas où leur présence dans la solution est indésirable (par suite de leurs propriétés oxydantes).

Il est évident que, *si on veut obtenir par ce procédé un acide donné à partir d'un de ses sels, il faut agir sur ce sel par un acide moins volatil que celui qu'on veut obtenir.* Comme acide relativement peu volatil, on emploie généralement l'acide sulfurique.

En utilisant les différences de volatilité des acides, on peut parfois chasser un acide plus fort d'un de ses sels par action d'un acide plus faible. Ainsi, si on évapore une solution de chlorure de sodium NaCl avec l'acide borique H_3BO_3, acide le plus faible, ce dernier qui n'est pas volatil élimine HCl de son sel. Nous rencontrons un cas analogue, basé sur la faible solubilité d'un des produits de réaction

$$CuCl_2 + H_2S = CuS\downarrow + 2HCl$$

Il résulte de tout ce qui a été dit que *la condition nécessaire pour que des réactions d'échange aient lieu dans les solutions d'électrolyte est que ses ions soient éliminés de la solution par suite soit de la faible solubilité, soit de la volatilité, soit du faible degré de dissociation d'un des produits de réaction.*

Si on ne peut obtenir aucun composé doué de telles propriétés, la réaction elle-même ne se produira pas.

Ceci devient clair si on essaie d'écrire l'équation ionique d'une telle réaction, par exemple:

$$NaCl + KNO_3 = NaNO_3 + KCl$$

En effet, tous les ions du membre gauche et droit de l'équation ionique sont dans ce cas identiques et se compensent:

$$Na^+ + Cl^- + K^+ + NO_3^- = Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^-$$

Cela signifie évidemment qu'il ne se produit aucune réaction dans la solution.

§ 31. Nouvelles conceptions sur la nature des acides et des bases

L'action d'un sel d'acide faible sur une solution d'un acide fort diminue sensiblement l'acidité de cette solution. Dans certains cas, l'acide peut être entièrement neutralisé, comme par action d'une base. Pour neutraliser les solutions acides, on emploie souvent le carbonate de sodium Na_2CO_3 qui réagit avec les acides selon l'équation

$$2H^+ + CO_3^{--} = H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow$$

On observe des phénomènes analogues lors d'interaction des bases fortes avec les sels de bases faibles. Ces réactions sont évidemment proches des réactions de neutralisation, puisque leur résultat est un affaiblissement ou même la disparition totale des propriétés acides ou basiques. Or, leur ressemblance n'est aucunement reflétée par la théorie de la dissociation électrolytique, selon laquelle la neutralisation est considérée comme le processus d'union des ions H^+ et OH^- conduisant à la formation de molécules d'eau non dissociées. Cette définition du processus de neutralisation est, sans aucun doute, trop limitée.

Les conceptions sur les acides et les bases, fondées sur la théorie de la dissociation électrolytique, ont un autre défaut: elles ne s'appliquent qu'aux solutions aqueuses et ne sont plus valables pour les solvants non aqueux. Les exemples suivants montrent qu'il en est bien ainsi. Le chlorure d'ammonium est considéré comme un sel typique à cause de son comportement en solution aqueuse; or, étant dissous dans l'ammoniac liquide, il se comporte comme un acide fort et manifeste toutes les propriétés typiques des acides, jusques et y compris l'aptitude à dissoudre les métaux avec dégagement d'hydrogène, bien qu'il ne puisse évidemment pas y avoir d'ions H^+ dans ces solutions. L'urée $CO(NH_2)_2$, neutre en solution aqueuse, fonctionne dans l'ammoniac liquide comme un acide et dans l'acide acétique anhydre comme une base, quoique, bien entendu, elle ne forme pas d'ions OH^-. L'acide nitrique, très fort en solution aqueuse, est une base s'il est dissous dans HF liquide ou dans H_2SO_4 anhydre. On pourrait citer un grand nombre de phénomènes qui n'entrent pas dans le cadre de la théorie de la dissociation électrolytique. Ils montrent que les notions de cette théorie sur les acides et les bases ne sont pas satisfaisantes et exigent de nouvelles conceptions, plus générales et concordant avec l'expérience. Dans les dernières années on a proposé des théories plus générales dont la plus répandue est la « *théorie protolytique des acides et des bases* » due à Brönsted et Lowry (1923).

Suivant cette théorie, on appelle *acides les substances (ou les ions) capables de céder des protons et bases les substances (ou les ions) susceptibles de les fixer.*

Comme la libération d'un proton par un acide est un processus réversible, le groupement qui reste après cette libération est capable de fixer un proton: c'est donc une base. Ainsi, *à chaque acide* (A) *est conjuguée une base* (B) *dans laquelle l'acide se transforme par détachement d'un proton*:

$$\text{Acide} \rightleftarrows H^+ + \text{Base}$$

Voici quelques exemples de couples acide-base :

Acide		Proton		Base
H_3O^+	$\rightleftarrows$	H^+	+	H_2O
H_2O	$\rightleftarrows$	H^+	+	OH^-
NH_4^+	$\rightleftarrows$	H^+	+	NH_3
CH_3COOH	$\rightleftarrows$	H^+	+	CH_3COO^-
HCl	$\rightleftarrows$	H^+	+	Cl^-
HCO_3^-	$\rightleftarrows$	H^+	+	CO_3^{--}
$H_2PO_4^-$	$\rightleftarrows$	H^+	+	HPO_4^{--}
$Al(OH_2)_6^{+++}$	$\rightleftarrows$	H^+	+	$Al(OH_2)_5OH^{++}$

On peut tirer de ce qui vient d'être dit les conclusions suivantes:

a) la théorie protolytique élargit considérablement la notion d'« acide » et de « base ». Elle range parmi les acides, outre les substances considérées comme acides dans la théorie classique (CH_3COOH, HCl, etc.), tous les ions qui peuvent libérer un proton (par exemple HCO_3^-, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$). Tout polyacide donne ainsi, par libération partielle de l'ion hydrogène, de semblables acides « anioniques ». Un exemple d'acide « cationique » est l'ion ammonium NH_4^+, qui peut perdre un proton avec formation d'une base (NH_3). On trouve également

parmi les acides cationiques l'ion hydronium H_3O^+ formé par union d'une molécule d'eau et d'un proton qu'il cède facilement aux bases, par exemple aux ions OH^- ou aux anions des acides faibles. On y trouve aussi les cations hydratés de quelques métaux: $Al(OH_2)_6^{+++}$, $Fe(OH_2)_6^{+++}$, $Cu(OH_2)_4^{++}$, lesquels, en donnant des protons, se transforment dans les bases correspondantes: $Al(OH_2)_5OH^{++}$, $Fe(OH_2)_5OH^{++}$, $Cu(OH_2)_3OH^+$, etc. Par opposition aux acides cationiques et anioniques, les acides ordinaires dont les molécules ne sont pas chargées sont appelés *acides neutres*;

b) les bases comprennent les ions OH^- qui fixent facilement les protons, ainsi que tous les anions capables de gagner des protons (par exemple CO_3^{--}, CN^-, CH_3COO^-). De ce point de vue, il est très facile de comprendre qu'on peut neutraliser un acide par action des carbonates, puisque ceux-ci contiennent la base CO_3^{--} qui, comme les ions OH^-, fixe les protons. L'ammoniac peut servir d'exemple de base « neutre »: il est capable de gagner les protons en les enlevant à des molécules d'eau ou d'acide;

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_3 + CH_3COOH \rightleftarrows NH_4^+ + CH_3COO^-$$

c) les exemples donnés montrent qu'il existe des substances capables de remplir, selon le cas, les fonctions d'acide ou de base. Selon la terminologie de Brönsted, elles sont *amphiprotiques*. On trouve parmi ces substances, par exemple, l'eau qui peut libérer un proton en donnant une base (l'ion OH^-) ou en fixer un en formant un acide (l'ion hydronium H_3O^+). Le double caractère de l'eau se manifeste aussi dans sa dissociation qui est représentée d'après la théorie protolytique par l'équation

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Ainsi, dans cette réaction, une molécule H_2O cède un proton, c'est-à-dire se comporte comme un acide, et l'autre en fixe un, c'est-à-dire joue le rôle de base. La plupart des autres solvants possèdent des propriétés amphiprotiques analogues. L'ammoniac liquide, par exemple, se dissocie partiellement selon l'équation

$$NH_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

Dans ce cas, l'ion NH_4^+ remplit les fonctions d'acide et l'ion NH_2^- les fonctions de base (de façon analogue aux ions H_3O^+ et OH^- dans les solutions aqueuses).

L'expérience montre que les protons ne peuvent exister à l'état libre dans les solutions. Aussi les réactions de libération ou de fixation de protons qui correspondent à l'équation schématique

$$\text{Acide} \rightleftarrows H^+ + \text{Base}$$

ne s'effectuent pas isolément, mais s'accompagnent du transfert de protons de l'acide donné sur une base capable de les accepter. En d'autres termes, deux réactions doivent se passer simultanément:

$$\text{Acide}_1 \rightleftarrows H^+ + \text{Base}_1$$

$$\text{Base}_2 + H^+ \rightleftarrows \text{Acide}_2$$

Si nous additionnons membre à membre ces deux équations, nous obtenons l'équation générale de la réaction étudiée:

$$\text{Acide}_1 + \text{Base}_2 \rightleftarrows \text{Acide}_2 + \text{Base}_1$$

Ainsi, selon la théorie protolytique, *lors de l'interaction acide-base, on obtient toujours à partir de l'acide et de la base initiaux une nouvelle base et un nouvel acide.* Voici quelques illustrations de ce fait:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Acide}_1 & & \text{Base}_2 & & \text{Acide}_2 & & \text{Base}_1 \\ CH_3COOH & + & OH^- & \rightleftarrows & H_2O & + & CH_3COO^- \\ CH_3COOH & + & NH_3 & \rightleftarrows & NH_4^+ & + & CH_3COO^- \\ H_3O^+ & + & NH_3 & \rightleftarrows & NH_4^+ & + & H_2O \\ HCO_3^- & + & OH^- & \rightleftarrows & H_2O & + & CO_3^{--} \end{array}$$

Il a été établi expérimentalement (§ 11) que la dissociation électrolytique des molécules homopolaires des acides et des bases ne peut résulter que de leur interaction avec le solvant donnant des solvates d'ions. A partir de là, la théorie de Brönsted interprète la dissociation électrolytique des acides et des bases comme une réaction protolytique (liée à l'échange de protons) qui s'effectue avec la participation du solvant. Par exemple, le processus de dissociation de l'acide acétique peut être représenté par l'équation *

$$\underset{\text{Acide}_1}{CH_3COOH} + \underset{\text{Base}_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Acide}_2}{H_3O^+} + \underset{\text{Base}_1}{CH_3COO^-}$$

Le solvant (H_2O) joue ici le rôle de base, fixant les protons libérés par les molécules d'acide acétique. Dans le cas des bases, ces dernières enlèvent au contraire des protons aux molécules du solvant qui remplit ainsi le rôle d'acide. La dissociation de l'ammoniac et de l'aniline $C_6H_5NH_2$ en milieu aqueux peut être représentée par les équations

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$\underset{\text{Base}_1}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Acide}_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Acide}_1}{C_6H_5NH_3^+} + \underset{\text{Base}_2}{OH^-}$$

La plus ou moins grande force des acides (ou des bases) est fonction de leur tendance à céder (ou à gagner) des protons. Mais les propriétés du solvant doivent avoir aussi une grande importance. Il est clair que les *acides doivent, toutes les conditions étant égales, se dissocier d'autant plus fortement que les propriétés basiques du solvant sont plus nettes, c'est-à-dire que son affinité pour les protons est plus grande. Par contre, les bases se dissocient d'autant plus fortement que l'affinité du solvant pour les protons est plus faible, c'est-à-dire que le solvant les cède plus facilement* **.

On peut citer beaucoup d'exemples confirmant la justesse de la théorie protolytique des acides et des bases. Ainsi, l'eau est un solvant assez fortement basique qui possède une affinité relative-

---

* Naturellement, cette équation est aussi simplifiée, puisqu'elle ne tient pas compte de l'hydratation de l'ion CH_3COO^-, comme de celle de l'ion hydronium H_3O^+ qui peut s'hydrater encore plus.

** Rappelons que la majorité des solvants possède des propriétés amphiprotiques, par suite desquelles les acides et les bases s'y dissocient.

ment grande pour les protons. Par suite, quand on y dissout des acides forts comme $HClO_4$, H_2SO_4, HCl, HNO_3, l'équilibre protolytique entre l'acide (HA) et le solvant (H_2O) :

$$\underset{\text{Acide}_1}{HA} + \underset{\text{Base}_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Acide}_2}{H_3O^+} + \underset{\text{Base}_1}{A^-}$$

est totalement déplacé à droite, ce qui correspond à la dissociation complète de ces acides dans la solution. La différence de leur aptitude à céder des protons en solution aqueuse est dissimulée par la forte tendance du solvant à fixer des protons.

Mais si, au lieu d'eau, on prend un solvant moins basique, l'alcool éthylique C_2H_5OH par exemple, la différence de force des acides se fait sentir. Effectivement, dans ce solvant, l'acide nitrique fonctionne comme un acide modérément fort. Dans les solvants ayant encore moins d'affinité pour les protons, par exemple dans l'acétone CH_3COCH_3 ou dans le nitrobenzène $C_6H_5NO_2$, tous les acides, forts en solution aqueuse (sauf $HClO_4$ et H_2SO_4), deviennent modérément forts.

Enfin, dans un solvant ayant peu d'affinité pour les protons et, par conséquent, capable d'en céder (H_2SO_4 anhydre), seul l'acide perchlorique $HClO_4$, qui a encore moins d'affinité pour les protons, se comporte en acide fort. Quant à l'acide nitrique, il fonctionne dans H_2SO_4 comme une base, puisqu'il lui enlève des protons pour former des ions appelés *nitronium* $[NO_3H_2]^+$, acide cationique analogue par sa composition aux ions ammonium et hydronium *. Dans H_2SO_4 anhydre, les acides organiques, les éthers, les alcools sont aussi des bases.

Dans le cas de solvants doués de propriétés basiques, on observe les phénomènes inverses. Ainsi, beaucoup d'acides, très faibles en solution aqueuse, deviennent assez forts dans l'ammoniac liquide qui possède des propriétés plus basiques que l'eau.

Des mesures effectuées dans des solvants fortement acides ont permis d'établir, pour des acides de même force en solution aqueuse, la série suivante déterminée par leur tendance décroissante à céder des protons :

$$HClO_4 > H_2SO_4 > HCl > HBr > HI > HNO_3$$

Si on tient compte de la relation acide-base exprimée par l'équation fondamentale de la théorie protolytique :

$$\text{Acide} \rightleftarrows H^+ + \text{Base}$$

on comprend aisément que les forces d'un acide et d'une base conjugués doivent être inversement proportionnelles, c'est-à-dire que

* Le perchlorate de nitronium $[NO_3H_2]ClO_4$ est obtenu sous forme solide.

plus un acide est fort, plus la base conjuguée est faible, et inversement. Par exemple, HCl est un acide très fort, puisque ses molécules possèdent une tendance très marquée à céder des protons, aussi est-il entièrement dissocié en solution aqueuse :

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Mais il en résulte que les ions Cl^- obtenus par dissociation de HCl ont une affinité très réduite pour les protons, ce qui signifie qu'ils se comportent comme une base très faible. L'acide acétique, acide faible, a une tendance peu exprimée à céder des protons, ce qui entraîne sa faible dissociation en solution aqueuse. Par contre, la base qui lui est associée (c'est-à-dire les ions CH_3COO^-) est susceptible de capter facilement des protons, c'est donc une base forte.

La théorie protolytique qui permet en effet d'expliciter le comportement de diverses substances non seulement dans les solutions aqueuses, mais dans les milieux non aqueux, est une théorie des acides et des bases beaucoup plus générale que la théorie classique de la dissociation électrolytique d'Arrhenius. En outre, elle fait ressortir une grande analogie des processus qui, d'après la théorie classique, relevaient de types tout à fait différents. C'est le cas des réactions de neutralisation, de l'interaction entre les acides forts et les sels d'acides faibles ou entre les bases fortes et les sels de bases faibles, de l'hydrolyse des sels et des processus de dissociation électrolytique des acides et bases. Cette théorie établit une analogie entre les réactions protolytiques et les réactions d'oxydo-réduction dont la nature consiste, on le sait, dans le transfert d'électrons des atomes (ions) du réducteur aux atomes (ions) de l'oxydant. La théorie protolytique présente donc des avantages extrêmement précieux sur la théorie classique des bases et des acides.

QUESTIONS ET PROBLÈMES *

1. Etablir l'équation du produit de solubilité de $CaCO_3$ et calculer la valeur numérique de Ps_{CaCO_3} sachant que la solubilité de $CaCO_3$ est de 0,0069 g/l.

Réponse: $4{,}8 \cdot 10^{-9}$.

2. La solubilité de $Fe(OH)_3$ est de $2 \cdot 10^{-8}$ g/l. Calculer $Ps_{Fe(OH)_3}$.

Réponse: $3{,}8 \cdot 10^{-38}$.

3. D'après la solubilité de $CaSO_4$, égale à 2 g/l, calculer Ps_{CaSO_4}. Faire le calcul en tenant compte des coefficients d'activité des ions.

Réponse: $6{,}5 \cdot 10^{-5}$.

4. D'après les produits de solubilité de $PbSO_4$ et PbI_2, calculer leurs solubilités en moles et en grammes par litre. Pourquoi le sel ayant le Ps plus petit a-t-il dans ce cas une solubilité plus grande?

Réponse: a) solubilité de $PbSO_4$: $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ M; $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ g/l; b) solubilité de PbI_2: $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ M; $6{,}0 \cdot 10^{-1}$ g/l.

---

* Dans tous les problèmes, les valeurs de la solubilité et du Ps sont données pour la température de 20°.

5. D'après le produit de solubilité de $Pb_3(PO_4)_2$ qui est de $1,5 \cdot 10^{-32}$, calculer la solubilité de ce sel en grammes par litre et trouver la concentration des ions Pb^{++} et PO_4^{---} dans sa solution saturée.

Réponse: $1,37 \cdot 10^{-4}$ g/l; $[Pb^{++}] = 5,1 \cdot 10^{-7}$ ion-g/l; $[PO_4^{---}] = 3,4 \cdot 10^{-7}$ ion-g/l.

6. D'après le produit de solubilité de $AgBrO_3$, égal à $5,77 \cdot 10^{-5}$, trouver la solubilité de ce sel en moles et en grammes par litre (en tenant compte des coefficients d'activité des ions).

Réponse: $8,1 \cdot 10^{-3}$ M; 1,91 g/l.

7. Comment rendre saturée et sursaturée une solution non saturée de $AgBrO_3$, à la même température, sans lui ajouter de sel?

8. Comment l'introduction d'ions communs dans une solution agit-elle sur la solubilité des électrolytes peu solubles?

9. Calculer de combien de fois la solubilité de AgCl dans une solution 0,01 M de NaCl est inférieure à sa solubilité dans l'eau pure.

Réponse: ~800 fois.

10. Résoudre le problème n° 9 en tenant compte des coefficients d'activité des ions.

Réponse: ~690 fois.

11. Qu'est-ce que l'effet de sel? Comment s'explique-t-il dans la théorie des électrolytes forts?

12. Comment la présence de KCl à la concentration 0,1 M dans la solution agit-elle sur la solubilité de CaC_2O_4?

Réponse: la solubilité augmente de 2,17 fois.

13. De combien de fois la solubilité de CaC_2O_4 dans une solution 0,01 M de $(NH_4)_2C_2O_4$ est-elle inférieure à sa solubilité dans l'eau pure? Faire le calcul: a) avec la formule simplifiée du Ps; b) avec la formule exacte.

Réponse: a) ~200 fois; b) ~108 fois.

14. En partant de la règle du produit de solubilité, formuler: a) les conditions de formation des précipités; b) les conditions de dissolution des précipités.

15. Etablir par le calcul s'il se forme un précipité de $PbCl_2$ quand on mélange une solution 0,05 N de $Pb(NO_3)_2$ avec un volume égal: a) d'une solution 0,05 N de HCl; b) d'une solution 0,5 N de HCl.

Réponse: a) il ne se forme pas de précipité; b) il se forme un précipité.

16. Etablir par le calcul s'il se forme un précipité de $SrSO_4$ quand on mélange des volumes égaux de solutions 0,001 N de $SrCl_2$ et de K_2SO_4.

Réponse: il ne s'en forme pas.

17. La solubilité de $CaSO_4$ est de 2 g/l. On mélange une solution saturée de sulfate de calcium avec un volume égal de solution de $(NH_4)_2C_2O_4$ contenant 0,0248 g/l de ce sel. Calculer le produit des concentrations des ions $[Ca^{++}] \times [C_2O_4^{--}]$ et établir s'il se forme un précipité de CaC_2O_4.

Réponse: $7,5 \cdot 10^{-7}$; le précipité se forme.

18. La concentration des ions S^{--} dans les solutions aqueuses de sulfure d'hydrogène est égale à $1,2 \cdot 10^{-15}$ ion-g/l *. A partir de cette valeur et du Ps du chlorure et du sulfure de plomb, établir par le calcul s'il se forme un précipité de PbS quand on fait passer H_2S gazeux à travers une solution saturée de $PbCl_2$.

Réponse: il se forme un précipité.

19. Combien de grammes de Pb^{++} reste-t-il dans 100 ml de solution si on fait agir sur une solution de $Pb(NO_3)_2$: a) une quantité équivalente de H_2SO_4? b) un excès de H_2SO_4 calculé de façon à ce que sa concentration dans la solution soit égale à 0,01 M à la fin de précipitation?

---

* Le mode de calcul de la concentration de ces ions sera étudié au § 39.

Réponse: a) $3{,}1 \cdot 10^{-3}$ g; b) $4{,}6 \cdot 10^{-5}$ g.

20. Pourquoi emploie-t-on un excès de précipitant dans les réactions de précipitation? Pourquoi recommande-t-on de ne pas employer un trop grand excès de précipitant?

21. Donner des exemples illustrant l'action du degré de dissociation du précipitant sur le fait que la précipitation sera complète ou non? Comment peut-on prévenir la précipitation?

22. Quelle est l'influence de l'hydrolyse de $(NH_4)_2CO_3$ sur la totalité de la précipitation des cations du IIème groupe? Pourquoi influe-t-elle? Comment réduire cette action?

23. On fait agir sur une solution contenant des ions Cl^- et I^- une solution de $AgNO_3$. Lequel des sels AgCl et AgI se formera le premier si la concentration des ions en question est de 0,01 ion-g/l? Pour quel rapport des concentrations les deux ions précipitent-ils simultanément?

Réponse: AgI; $[Cl^-] : [I^-] \approx 1\,000\,000$.

24. Sur une solution contenant 1 ion-g/l de Ba^{++} et 0,01 ion-g/l de Ca^{++}, on fait agir une solution de $(NH_4)_2C_2O_4$. Lequel des cations précipitera le premier et quel pourcentage en sera précipité au moment où commencera la précipitation du second cation?

Réponse: ion Ba^{++}; 38 %.

25. Sur une solution contenant des ions Ba^{++} et Ca^{++} aux mêmes concentrations on fait agir un mélange de volumes égaux de $(NH_4)_2C_2O_4$ et Na_2SO_4 de même normalité. Quels composés trouvera-t-on dans le précipité?

26. A quelle condition la transformation d'un précipité de $BaCrO_4$ en $BaCO_3$ par action d'une solution de Na_2CO_3 est-elle possible? Pour quel rapport des concentrations des ions CO_3^{--} et CrO_4^{--} l'équilibre s'établira-t-il?

Réponse: $[CO_3^{--}] : [CrO_4^{--}] = 33{,}3$.

27. Que faut-il faire pour qu'un précipité quelconque se dissolve? Comment dissoudre des substances peu solubles dans l'eau: $Al(OH)_3$, H_2WO_4, FeS, $BaCrO_4$?

28. Quels processus peuvent provoquer la fixation des ions qui entraîne la dissolution des précipités? Donner des exemples.

RÉACTIONS ET ANALYSE DES CATIONS DU DEUXIÈME GROUPE

§ 32. Caractéristiques générales

Le deuxième groupe analytique comprend les cations Ca^{++}, Sr^{++} et Ba^{++}. Contrairement à la majorité des cations du premier groupe, ces ions forment un grand nombre de sels insolubles avec différents anions. Ainsi, les sulfates, les phosphates, les oxalates et les carbonates des métaux du IIème groupe sont plus solubles. Sous la forme de quels sels convient-il de séparer le IIème groupe des cations du Ier groupe? La solution de ce problème dépend d'une série de conditions. Il faut que les sels soient assez insolubles, c'est-à-dire qu'ils aient le produit de solubilité le plus petit possible. Par exemple, on ne pourrait précipiter suffisamment le IIème groupe en solution aqueuse sous forme de sulfates, parce que l'un d'eux ($CaSO_4$) a un produit de solubilité assez élevé * ($5{,}6 \cdot 10^{-5}$). Une autre diffi-

* Il faut toutefois noter que l'addition d'alcool éthylique réduit fortement la solubilité de $CaSO_4$; on utilise parfois ce fait en analyse (v. p. 187).

culté réside dans ce fait que les sulfates, comme sels d'acide fort, sont insolubles dans les acides et que leur passage en solution après séparation du Ier groupe représenterait une opération relativement compliquée.

La séparation du deuxième groupe sous forme de phosphates ou d'oxalates présente également des difficultés, car les ions PO_4^{---} et $C_2O_4^{--}$ introduits dans la solution compliqueraient la marche de l'analyse.

La meilleure façon de séparer les cations du IIème groupe de ceux du Ier groupe est de les isoler sous forme de carbonates $CaCO_3$, $SrCO_3$ et $BaCO_3$. En effet, les produits de solubilité de ces sels sont assez petits (de l'ordre de 10^{-9}) et il est donc possible de précipiter tous les cations du IIème groupe. En même temps, le passage en solution du précipité obtenu est très simple pour l'analyse ultérieure du IIème groupe puisque, contrairement aux sulfates, les carbonates des cations du IIème groupe, en tant que sels d'un acide faible, se dissolvent bien dans les acides. Enfin, l'excès d'ions précipitants (CO_3^{--}) s'élimine facilement de la solution par acidification, l'acide carbonique formé se décomposant en CO_2 et en H_2O.

Ainsi, la *propriété la plus importante pour l'analyse des cations du IIème groupe, propriété à laquelle on a recours pour les séparer de ceux du Ier groupe, est l'insolubilité pratique des carbonates* $CaCO_3$, $SrCO_3$ *et* $BaCO_3$ *dans l'eau.*

*Au contraire, les sulfures * des cations du IIème groupe, comme ceux des cations du Ier groupe, sont solubles dans l'eau, ce qui distingue le IIème groupe des IIIème, IVème et Vème groupes.*

Les carbonates des cations du IIème groupe précipitent aux cas où le produit des concentrations $[Me^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$ dépasse dans la solution la valeur du Ps_{MeCO_3} (où Me^{++} est l'un quelconque des cations du IIème groupe). Cependant, *on ne peut utiliser comme réactif général que le carbonate d'ammonium* $(NH_4)_2CO_2$, car avec Na_2CO_3 ou K_2CO_3, nous introduisons dans la solution les ions Na^+ ou K^+, et nous ne pourrions plus les rechercher dans la solution obtenue après élimination du précipité. L'introduction de l'ion ammonium n'entraîne pas d'erreur, puisqu'on le recherche dans une portion isolée de la solution primitive avant l'action du réactif général du IIème groupe.

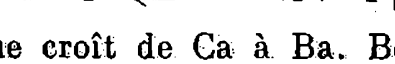
---

* Le moins soluble est CaS dont la solution saturée contient $\sim$2g/l de sel à la température ordinaire. Cependant, comme les autres sulfures des cations du IIème groupe, il s'hydrolyse pratiquement à fond en solution aqueuse avec formation d'hydrosulfure et d'hydroxyde facilement solubles:

$$2CaS + 2H_2O \rightleftarrows Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2$$

Par conséquent, les ions Ca^{++} ne précipitent pas, comme tous les autres sulfures du IIème et du Ier groupe, par action des ions S^{--} en solution aqueuse.

Tous les métaux formant les cations du IIème groupe appartiennent au deuxième groupe de la classification périodique de Mendéléev ; ils sont situés dans la première moitié des grandes périodes, c'est-à-dire dans les rangées paires. Ces métaux sont appelés *alcalino-terreux* ; ils décomposent violemment l'eau à la température ordinaire :



$$Ca^{++} + 2H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2 + H_2 \uparrow$$

L'activité chimique croît de Ca à Ba. Beaucoup d'autres propriétés varient dans le même sens, par exemple la solubilité des sels, les propriétés basiques des hydroxydes, etc.

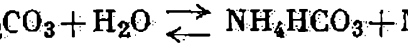
Les propriétés basiques étant fortement marquées, les sels formés par les métaux du IIème groupe avec les acides forts ne s'hydrolysent presque pas et ont en solution une réaction quasi neutre (pH $\approx$ 6).

De même que les cations du premier groupe, les ions Ca^{++}, Sr^{++} et Ba^{++} ont une couche externe complétée à l'octet. En solution aqueuse, ces ions sont incolores.

§ 33. Action du réactif général

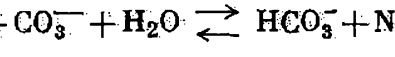
Comme c'est toujours le cas de la séparation des groupes, la précipitation des cations du IIème groupe par le réactif général $(NH_4)_2CO_3$ doit être effectuée dans des conditions permettant de les séparer totalement des cations du Ier groupe. On sait que l'une des conditions principales de la précipitation complète de sels peu solubles d'acides faibles tels que les carbonates du IIème groupe, est l'ajustage d'un pH dans la solution.

On a montré au § 26 que la valeur du pH est en grande partie déterminée par la présence dans la solution d'un excès de $(NH_4)_2CO_3$ qui est presque entièrement hydrolysé dans la solution selon l'équation



$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4HCO_3 + NH_4OH$$

ou



$$NH_4^+ + CO_3^{--} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + NH_4OH$$

La solution de carbonate d'ammonium est donc un mélange de quantités à peu près équivalentes de NH_4OH et de NH_4HCO_3, c'est-à-dire qu'elle représente un tampon ammoniacal de pH $\approx$ 9,2. A ce pH, on obtient une précipitation pratiquement complète (p. 140) des trois carbonates des cations du IIème groupe. Les cations K^+, Na^+ et NH_4^+, dont les carbonates sont solubles, restent dans la solution.

Bien que le carbonate basique de magnésium $(MgOH)_2CO_3$ ainsi que son hydroxyde $Mg(OH)_2$ soient peu solubles, ils ne précipitent pas non plus à pH $\approx$ 9,2. On a montré plus haut (p. 134)

que la précipitation de $Mg(OH)_2$ commence pour pH $> 9,3$ et devient complète à pH $\approx 11,3$. Les conditions de précipitation de $(MgOH)_2CO_3$ sont à peu près les mêmes.

Ainsi, si nous opérons la précipitation à pH $\approx 9,2$, *nous obtenons la séparation complète des cations des Ier et IIème groupes.* Pour pH $< 9,2$, la précipitation des cations du IIème groupe est incomplète et pour pH $> 9,3$ l'ion Mg^{++} précipite partiellement.

Le pH nécessaire à la précipitation de l'ion Mg^{++} devrait, semble-t-il, être obtenu dans la solution grâce à la présence d'un excès de $(NH_4)_2CO_3$. Mais en réalité cela ne s'observe qu'à condition que le pouvoir tampon de la solution soit suffisant, c'est-à-dire que la solution soit capable de maintenir le pH constant (p. 81).

Ce qui suit fait voir clairement qu'il est nécessaire dans ce cas de tenir compte du pouvoir tampon de la solution. La solution de carbonate d'ammonium représente un mélange de quantités équivalentes de NH_4OH et NH_4HCO_3 (c'est-à-dire d'ions HCO_3^-). Par conséquent, la réaction qui se produit lors de la précipitation des cations du IIème groupe par le carbonate d'ammonium correspond à l'équation

$$MeCl_2 + NH_4HCO_3 + NH_4OH = MeCO_3 \downarrow + 2NH_4Cl + H_2O$$

ou sous forme ionique :

$$Me^{++} + HCO_3^- + NH_4OH = MeCO_3 \downarrow + NH_4^+ + H_2O$$

On voit d'après cette équation que NH_4OH est dépensé dans la réaction et que les ions NH_4^+ s'accumulent dans la solution. La même consommation d'ammoniaque et la même accumulation d'ions NH_4^+ doivent évidemment avoir lieu lors de l'interaction du carbonate d'ammonium avec les acides qui peuvent exister dans la solution :

$$2H^+ + HCO_3^- + NH_4OH = CO_2 \uparrow + 2H_2O + NH_4^+$$

La valeur du pH du tampon ammoniacal est déterminée par la formule (p. 79)

$$pH = 14 - pK_{NH_4OH} + \log \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} = 9,25 + \log \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} \qquad (1)$$

Du fait de la consommation de NH_4OH et de l'accumulation des ions NH_4^+ dans la solution, le rapport de leurs concentrations décroît et sa valeur tombe au-dessous de l'unité. Il s'ensuit que la valeur du pH de la solution s'abaisse et devient inférieure à 9,25.

Si cet abaissement du pH est tant soit peu important, c'est-à-dire si la capacité tampon de la solution est insuffisante, la précipitation du IIème groupe sera incomplète. Mais il a été indiqué au § 16 que la capacité tampon augmente selon les concentrations des composants du mélange tampon. Par exemple, le tampon ammoniacal

1 N a un pouvoir tampon plus grand que celui d'un tampon 0,1 N * et beaucoup plus grand que celui d'un tampon 0,01 N. Alors que des modifications même relativement grandes des concentrations de NH_4OH et des ions NH_4^+ n'ont presque aucune influence sur le pH d'un tampon 1 N, elles peuvent entraîner une variation très forte du pH dans le cas d'un mélange tampon 0,1 N ou 0,01 N.

Il ne suffit donc pas d'introduire dans la solution un mélange tampon (une solution de carbonate d'ammonium, par exemple) ayant le pH voulu ; il faut également prendre soin de ce que la capacité tampon soit suffisante. Pour cela, avant la précipitation des cations du IIème groupe par le carbonate d'ammonium, on ajoute de l'ammoniaque à la solution jusqu'à odeur manifeste (ou jusqu'à réaction alcaline), puis un peu de NH_4Cl. L'action de l'ammoniaque neutralise les acides libres, mais le milieu obtenu est si fortement basique que l'ion Mg^{++} peut précipiter. L'addition de NH_4Cl abaisse le pH jusqu'à la valeur voulue ~ 9 (ce qu'on doit vérifier à l'aide d'un papier indicateur). En même temps, l'addition d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium augmente tellement le pouvoir tampon de la solution que la consommation de NH_4OH et l'accumulation des ions NH_4^+ dans le processus de précipitation ne peuvent plus entraîner de variations importantes du pH de la solution.

Parmi les autres facteurs qui influent sur la précipitation des cations du IIème groupe, il faut noter la température de la solution. Conservé à l'état solide, le carbonate d'ammonium se décompose partiellement avec élimination d'eau et formation de carbamate d'ammonium (sel d'acide carbamique NH_2COOH). La réaction se fait selon l'équation

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows NH_2COONH_4 + H_2O$$

Aussi le carbonate d'ammonium commercial contient-il en général du carbonate, ce qui diminue considérablement la concentration des ions CO_3^{--} dans sa solution. Toutefois, il est facile de remédier à cela en précipitant le IIème groupe à partir d'une solution chauffée à 80°, car l'équilibre de la réaction donnée plus haut se déplace à gauche, c'est-à-dire dans le sens de la transformation du carbamate d'ammonium en carbonate, lorsque la température s'élève. Le chauffage a une autre raison : il accélère la transformation du précipité amorphe de carbonates en précipité cristallisé qui est plus facilement filtrable et adsorbe moins des ions étrangers.

Il résulte de ce qui vient d'être exposé que la *précipitation des cations du IIème groupe par leur réactif général doit s'effectuer en présence d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium* (à pH = 9,2) *dans une solution chauffée à 80°*. $CaCO_3$, $SrCO_3$ et $BaCO_3$ précipi-

* V. tableau 9, pp. 112-113.

tent et les cations du Ier groupe restent dans la solution avec les sels ammoniacaux qu'on y a introduits.

Etudions expérimentalement l'action du réactif général.

1. Faire agir le carbonate d'ammonium sur des solutions de $CaCl_2$, $SrCl_2$ et $BaCl_2$ et examiner les précipités formés. Ils sont tous blancs.

La réaction se déroule suivant l'équation (pour les sels de calcium):

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + 2NH_4Cl$$

ou sous forme ionique:

$$Ca^{++} + CO_3^{--} = CaCO_3 \downarrow$$

2. Faire agir sur les mêmes solutions une solution de K_2CO_3 ou de Na_2CO_3. Ecrire les équations des réactions.

3. Faire agir sur les précipités obtenus dans les deux premières expériences des acides tels que HCl, HNO_3 ou CH_3COOH. L'équation de la réaction est (dans le cas de $CaCO_3$):

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

ou

$$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{++} + H_2O + CO_2 \uparrow$$

La cause de la solubilité de $CaCO_3$ (et des autres carbonates) dans les acides réside dans la formation de l'acide carbonique H_2CO_3 qui est peu dissocié et qui, de plus, se décompose au fur et à mesure qu'il se forme en donnant un dégagement de CO_2.

4. S'assurer de la solubilité notable de $CaCO_3$ dans un excès de NH_4Cl. A cet effet, ajouter à 1 ou 2 gouttes de solution de $CaCl_2$ la même quantité de solution de $(NH_4)_2CO_3$ et faire agir un grand excès de solution de NH_4Cl. Le précipité de $CaCO_3$ se dissout *.

§ 34. Mode opératoire des réactions de séparation

Lors de la précipitation des cations du IIème groupe, nous rencontrons notre première opération de séparation des groupes. Cette opération (au même titre que la séparation des ions les uns des autres) a la plus grande importance pour l'analyse. Aussi est-il nécessaire de s'arrêter en détail sur la technique de sa réalisation.

Quand nous effectuons une séparation, nous devons utiliser une quantité suffisante de réactif précipitant (dans le cas considéré

* La solubilité des précipités des carbonates du IIème groupe dans NH_4Cl est due au chlorure d'ammonium qui par suite de son hydrolyse a une réaction acide. Or, nous avons vu plus haut que les acides dissolvent les précipités en question.

$(NH_4)_2CO_3$), car autrement la séparation serait incomplète et le but de toute l'opération ne serait pas atteint.

Il est facile de déterminer combien de réactif il faut prendre en réalisant une expérience simple appelée *essai de précipitation complète*.

Cet essai consiste en ceci : on ajoute à la solution étudiée une quantité quelconque de réactif précipitant, on filtre quelques millilitres de liquide dans un tube à essai et on ajoute au filtrat un peu du même réactif, c'est-à-dire de $(NH_4)_2CO_3$. Si les ions à séparer ont précipité complètement, on n'obtient aucun précipité et la liqueur reste limpide. Par contre, s'il se forme un précipité (ou un trouble), cela signifie qu'on a pris trop peu de réactif. Dans ce cas, on ajoute une nouvelle portion à la solution et on refait un essai de précipitation complète. On continue ainsi jusqu'à ce que le dernier essai indique l'absence de l'ion à précipiter dans la solution. Dans certains cas, un essai supplémentaire de précipitation complète peut être superflu, car on peut parfois s'assurer que la réaction est totale d'après la couleur de la solution, sa réaction ou d'autres indices témoignant qu'il y a un excès de réactif précipitant dans la solution. Par exemple, quand on sépare Ba^{++} sous forme de $BaCrO_4$ (§ 38, point 7), la précipitation sera complète si on voit apparaître dans la solution la coloration jaune-orangé propre au réactif (K_2CrO_4).

De la même façon, on peut conclure que la précipitation de différents hydroxydes par action d'une base quelconque sur les solutions de leurs sels, par exemple :

$$FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3 \downarrow + 3KCl$$

est totale lorsque apparaît la réaction alcaline de la solution, temoignant qu'un excès de KOH a été utilisé pour la précipitation.

De façon générale, *pour toute séparation, il faut absolument s'assurer que cette séparation est complète. A cette seule condition, les résultats de l'analyse qualitative peuvent être exacts.*

Les conditions de précipitation ont également une très grande importance dans les réactions de séparation. Il est nécessaire de filtrer le précipité obtenu. Or, il se forme souvent dans les réactions des précipités à grains si fins que leurs particules passent à travers les pores du filtre et qu'on obtient un filtrat trouble. Il arrive qu'on ne puisse se débarrasser de ce trouble, même par des filtrages répétés de la liqueur à travers le même filtre. Même si on arrive à obtenir un filtrat limpide, le filtrage des précipités à grains fins n'en va pas moins très lentement, car les particules de précipité obturent les pores du filtre.

Il en résulte que dans les réactions de séparation, il faut avoir soin d'obtenir des précipités à grains assez gros. Comme cela a été indiqué au § 3, de tels dépôts se forment lors de la précipitation

dans des *solutions faiblement sursaturées*, car dans ces conditions il se forme relativement peu de grains de cristaux qui peuvent se transformer en cristaux relativement grands. Pour obtenir une solution faiblement sursaturée par rapport au composé à précipiter, il faut :

a) effectuer la précipitation dans les solutions diluées par une solution diluée de réactif précipitant ;

b) ajouter ce dernier lentement, goutte à goutte, ou par un jet fin, en remuant tout le temps la solution avec un agitateur ;

c) augmenter la solubilité du composé formé en effectuant la précipitation à chaud ou en ajoutant un réactif quelconque (par exemple HCl pour la précipitation de $BaSO_4$). Cette solubilité extrême doit être diminuée par la suite en ajoutant l'excès de précipitant ou par un autre procédé, autrement la précipitation ne serait pas complète.

Une séparation suffisamment complète du précipité exige souvent un certain temps. Ainsi, avant d'effectuer le filtrage, il est nécessaire de laisser reposer un certain temps les dépôts cristallins. Ce procédé est très avantageux en vue d'augmenter le volume des grands cristaux.

Les recherches ont montré que la solubilité des cristaux plus fins est quelque peu plus élevée que celle des cristaux plus grands. De petits cristaux se dissolvent avec le temps, tandis que les plus gros grandissent à leurs dépens. Ces processus sont liés à la diffusion de la substance considérée dans la solution. Cette diffusion est d'autant plus rapide que la vitesse de déplacement des molécules est plus grande, c'est-à-dire que la température est plus élevée. Aussi la formation de gros cristaux aux dépens des petits va-t-elle beaucoup plus vite à chaud qu'à froid. Par conséquent, il vaut mieux laisser reposer les précipités dans un endroit chaud, par exemple en plaçant le becher au bain-marie.

Il faut noter que dans divers cas, l'observation de toutes les conditions énumérées ci-dessus n'est pas aussi importante et que l'on peut parfois négliger certaines d'entre elles. Pour la précipitation des cations du IIème groupe sous forme de carbonates, on peut ne pas introduire $(NH_4)_2CO_3$ goutte à goutte, mais ajouter la quantité nécessaire en une seule fois. Cela est possible à condition de chauffer un certain temps, après précipitation, la liqueur avec le précipité pour détruire le carbamate d'ammonium présent dans la solution. Dans ces conditions, si fins qu'aient été les grains du précipité au premier moment, ils deviendront très vite de gros cristaux. Par contre, des substances telles que $BaSO_4$ ou $BaCrO_4$ susceptibles de passer à travers les filtres doivent être précipitées dans une solution chauffée à ébullition, en ajoutant le réactif précipitant goutte à goutte.

Lorsque les précipités sont amorphes, il faut tenir compte de la tendance de beaucoup d'entre eux à former des solutions colloïdales qui passent à travers le filtre. Pour empêcher ce phénomène, il est nécessaire, comme on l'expliquera en détail au § 41, de prendre soin qu'il y ait dans la solution un électrolyte coagulant approprié et effectuer la précipitation dans une solution chaude.

Lorsque la précipitation est complète et que le précipité a reposé, on passe au *filtrage*. Pour que cette opération prenne le moins de temps possible, il faut la conduire de la façon suivante.

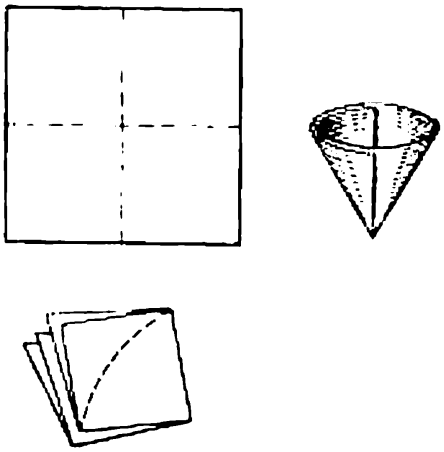


Fig. 18. Préparation d'un filtre

On choisit un filtre de dimensions convenables et le place correctement dans l'entonnoir. Pour choisir le filtre, *il faut tenir compte non pas du volume de la liqueur à filtrer, mais de la quantité de précipité.* Il n'est pas avantageux d'utiliser un filtre trop grand, car il faudra ensuite le laver pour le débarrasser des substances adsorbées. Pour de grands filtres, ce lavage prend, évidemment, beaucoup de temps. D'autre part, on ne doit pas non plus employer des filtres trop petits, car, dans ce cas, il ne sera pas possible de bien laver le précipité (voir ci-dessous). En tout cas, il faut que le précipité n'occupe pas plus de la moitié du volume du filtre.

Le papier qui sert au filtrage (le *papier-filtre*) est généralement découpé en feuillets carrés. Pour faire un filtre avec un feuillet de ce genre, on le plie en quatre dans la direction perpendiculaire. On forme ainsi un carré quatre fois plus petit que l'on coupe en arc de cercle de manière à obtenir un secteur (fig. 18). Ensuite, en dépliant une des feuilles formant le secteur par rapport aux trois autres, on obtient un cône que l'on introduit dans l'entonnoir. Ce cône de papier doit adhérer complètement aux parois de l'entonnoir. Si tel n'est pas le cas, on détache les unes par rapport aux autres les couches de papier-filtre, de façon à augmenter ou à diminuer convenablement la base du cône. Quand le cône correspond exactement aux dimensions de l'entonnoir, on l'humecte d'eau et on l'applique avec précaution d'un doigt propre contre le verre. Il faut veiller à ce qu'il ne reste pas de bulles d'air entre le filtre et l'entonnoir. Si on y parvient, la tige de l'entonnoir se remplit entièrement de la liqueur filtrée qui tire de tout son poids le liquide se trouvant sur le filtre, ce qui accélère considérablement le filtrage. Par contre, si le filtre n'adhère pas bien, les bulles d'air qui pénètrent dans la tige ralentissent fortement la circulation de la liqueur le long de celle-ci.

Pour éviter les projections de gouttelettes, on verse le liquide à filtrer sur le filtre le long d'un agitateur appuyé sur le bec du becher (fig. 19). Dans le même but, il faut appuyer le bord en biseau de la tige de l'entonnoir sur la paroi du becher dans lequel on recueille le filtrat. Pour accélérer le filtrage, il faut d'abord décanter sur le filtre le liquide clair et ajouter le précipité en dernier.

Quand le filtrage est terminé, le précipité resté sur le filtre doit être lavé, car il est imprégné de la liqueur dans laquelle il

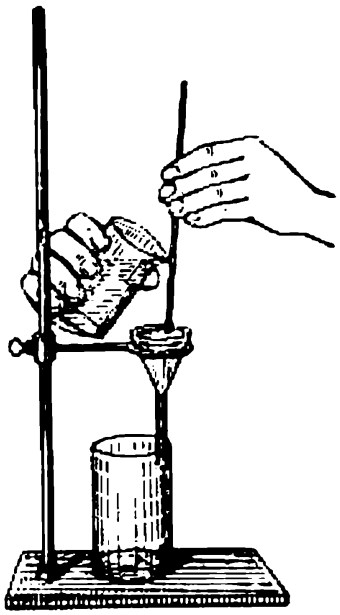


Fig. 19. Filtrage

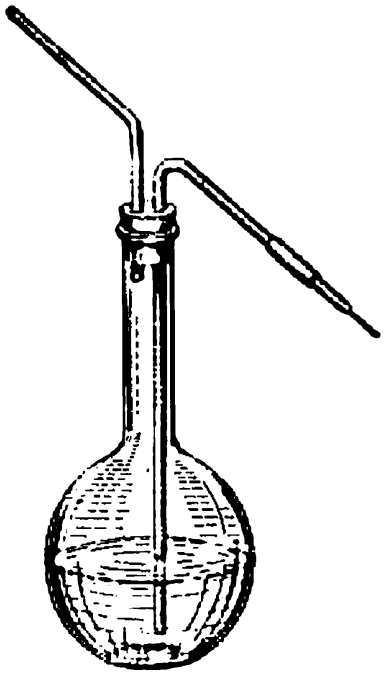


Fig. 20. Pissette

a précipité. Cette liqueur contient les cations étrangers dont on a séparé le précipité par le filtrage, en sorte que si on ne procède pas au lavage, le but de la séparation des cations n'est pas atteint ; la solution contient également un excès de réactif précipitant. En outre, le lavage sert à débarrasser le précipité des impuretés qu'il a adsorbées.

Le *lavage* se fait à l'eau distillée, en général chaude (sauf indications particulières), parce que les liquides chauds, du fait de la diminution de leur viscosité avec l'élévation de température, filtrent plus vite que les froids. C'est ainsi que l'on filtre l'eau environ deux fois plus vite à 100° qu'à 20° et quatre fois plus vite qu'à 0°. Quand on lave le précipité à l'eau pure, il arrive que le précipité passe à travers le filtre par suite de la formation d'une solution colloïdale (v. § 41). Dans ce cas, il faut employer pour le lavage non pas de l'eau pure, mais une solution d'un électrolyte (en général d'un sel quelconque d'ammonium parce que l'introduction de l'ion ammonium ne gène pas l'analyse).

On met le liquide de lavage dans une pissette, dont la structure est représentée fig. 20.

En soufflant de l'air par la bouche dans le tube court de la pissette, on obtient à la sortie de l'extrémité du tube le plus long un fin jet de liquide que l'on dirige sur le filtre contenant le précipité.

Avant de remplir de nouveau le filtre avec le liquide de lavage, il faut laisser s'écouler jusqu'au bout la portion précédente. De cette façon, le lavage va beaucoup plus vite, car la quantité d'impuretés qui se trouvent dans le précipité décroît particulièrement vite *.

Pour le lavage des précipités cristallisés, il suffit de remplir 4 ou 5 fois le filtre de liquide de lavage. Par contre, les précipités amorphes doivent être lavés davantage, parce qu'ils adsorbent fortement les substances dissoutes dans les solutions qui sont à leur contact. Naturellement, le lavage soigneux des précipités n'est pas toujours nécessaire. Ainsi, dans le cas qui nous occupe, comme les cations du Ier groupe ne gênent pas la recherche des cations du IIème groupe, il suffit de remplir le filtre 1 ou 2 fois. Par contre, dans d'autres cas, il faut continuer le lavage jusqu'à ce qu'on obtienne une réaction négative pour l'ion à éliminer du précipité, parce qu'il gênerait des réactions ultérieures. Pour cela, on recueille de temps en temps de petites portions des eaux de lavage qui s'écoulent du filtre dans un tube à essai propre et on fait la recherche de l'ion à éliminer au moyen des réactifs appropriés. Bien entendu, dans de tels cas, il ne faut pas négliger le lavage des précipités comme ont souvent tendance à le faire les débutants qui escomptent ainsi accélérer leur travail. En fait, au lieu de l'accélérer, on le rallonge, car, du fait de l'élimination incomplète des ions étrangers, beaucoup de réactions donnent des résultats douteux. L'analyse n'est donc pas sûre et il faut la recommencer.

Pour ne pas diminuer la concentration du filtrat, on rassemble les eaux de lavage dans un récipient et on les jette à la fin du lavage.

Le précipité lavé est en général dissous dans un réactif. Si la dissolution est facile, on dissout le précipité sans l'enlever du filtre.

---

* Illustrons ce fait par un exemple numérique. Supposons qu'on verse à chaque fois sur le filtre 10 ml d'eau dont 9 ml filtrent et 1 ml reste dans les pores du précipité et du filtre. Si la quantité initiale des impuretés à éliminer par lavage est de 0,1 g,

	est éliminé	reste
au premier lavage .	0,09 g	0,01 g
au deuxième lavage	0,009 g	0,001 g
au troisième lavage .	0,0009 g	0,0001 g
au quatrième lavage	0,00009 g	0,00001 g

etc. Les avantages de ce procédé de lavage sont évidents.

Par contre, si on remplit le filtre après que s'est écoulée la moitié du liquide qui s'y trouve, on obtient, au lieu d'une progression de raison $^1/_{10}$, une progression de raison $^1/_2$, et le lavage en est fortement ralenti.

Dans le cas contraire, on enlève d'abord le précipité du filtre avec un agitateur ou une spatule, ou bien encore on le fait tomber avec le jet de la pissette dans le récipient où aura lieu la dissolution.

§ 35. Réactions du cation Ba^{++}

1. Le *dichromate de potassium* $K_2Cr_2O_7$ forme avec l'ion Ba^{++} un précipité jaune de $BaCrO_4$ et non de $BaCr_2O_7$, comme on aurait pu s'y attendre. La cause en est que la solution de $K_2Cr_2O_7$ contient, outre les ions $Cr_2O_7^{--}$, une faible concentration d'ions CrO_4^{--}, qui se forment par interaction des ions $Cr_2O_7^{--}$ et de l'eau :

$$Cr_2O_7^{--} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{--} + 2H^+$$

La concentration des ions CrO_4^{--} est cependant suffisante pour que le produit de solubilité de $BaCrO_4$ se trouve dépassé et ceci *avant que soit atteint le produit de solubilité du dichromate de baryum* $BaCr_2O_7$. Ainsi, c'est $BaCrO_4$ qui précipite :

$$2CrO_4^{--} + 2Ba^{++} = 2BaCrO_4 \downarrow$$

Si nous additionnons les deux équations, nous obtenons (en réduisant de $2CrO_4^{--}$ dans chaque membre) l'équation générale de la réaction :

$$Cr_2O_7^{--} + 2Ba^{++} + H_2O \rightleftarrows 2BaCrO_4 \downarrow + 2H^+$$

ou sous forme moléculaire :

$$K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O \rightleftarrows 2BaCrO_4 \downarrow + 2KCl + 2HCl$$

Le précipité de $BaCrO_4$ est soluble dans les acides forts, mais insoluble dans l'acide acétique (faire l'expérience !). Comme il se forme un acide fort (HCl) par suite de la réaction, celle-ci ne va pas jusqu'au bout. On peut cependant obtenir la précipitation totale de Ba^{++}, si, outre $K_2Cr_2O_7$, on ajoute à la solution CH_3COONa. L'acide fort HCl est remplacé par l'acide faible CH_3COOH (§ 30) dans lequel $BaCrO_4$ est insoluble :

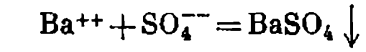
$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

Il faut prendre un excès de CH_3COONa, pour qu'une partie reste non dépensée, c'est-à-dire pour qu'on ait un tampon acétique qui maintienne pratiquement constant, malgré la formation d'ions H^+ dans la réaction, le pH ($\sim$ 5) nécessaire à la précipitation complète de $BaCrO_4$.

Les ions Sr^{++} et Ca^{++} ne forment pas de précipité par action de $K_2Cr_2O_7$ et ne gênent donc pas la recherche de Ba^{++}. La réaction étudiée sert non seulement à la recherche de Ba^{++}, mais encore à la séparation de celui-ci des ions Ca^{++} et Sr^{++}.

Le précipité de $BaCrO_4$ est obtenu aussi par action du chromate de potassium sur les solutions de sels de baryum. Mais K_2CrO_4 donne avec les ions Sr^{++} un précipité jaune de $SrCrO_4$ qui ne se distingue de $BaCrO_4$ que par sa solubilité dans l'acide acétique. Aussi, pour empêcher la formation de $SrCrO_4$, il faut dans ce cas effectuer la réaction en présence de CH_3COOH. Les ions H^+ de l'acide acétique fixent les ions CrO_4^{--} en anions $HCrO_4^-$, diminuant à tel point leur concentration dans la solution que le produit ionique $[Sr^{++}]\cdot[CrO_4^{--}]$ reste inférieur au produit de solubilité de $SrCrO_4$ et que le précipité ne se forme pas. Par contre, le produit de solubilité du chromate de baryum, qui est moins soluble, est dépassé même en présence de CH_3COOH qui ne gêne donc pas sa précipitation.

2. L'*acide sulfurique* et les *sulfates solubles* (ion SO_4^{--}) forment avec l'ion Ba^{++} un précipité blanc de $BaSO_4$:



$$Ba^{++} + SO_4^{--} = BaSO_4 \downarrow$$

Comme sel peu soluble d'acide fort, le sulfate de baryum est insoluble dans les acides (faire l'expérience !). On fait passer $BaSO_4$ en solution en le transformant en $BaCO_3$ que l'on dissout ensuite dans l'acide :

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$BaCO_3 + 2CH_3COOH = (CH_3COO)_2Ba + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Pratiquement, on effectue la transformation indiquée en chauffant $BaSO_4$ avec une solution saturée (§ 38, point 3) de carbonate de sodium (*méthode par voie humide*).

Comme $BaSO_4$ est moins soluble que $BaCO_3$ qui se forme aussi dans cette réaction, celle-ci est réversible (§ 29) et ne peut aboutir que si on traite à plusieurs reprises le précipité par la solution de Na_2CO_3. On décante le liquide (qui contient les ions SO_4^{--} formés dans la réaction) et on le remplace par une portion fraîche de la solution de Na_2CO_3, en renouvelant plusieurs fois cette opération.

Le sulfate de baryum peut également être transformé en carbonate en le fondant dans un creuset avec un mélange de Na_2CO_3 et de K_2CO_3 en quantité 5 à 6 fois plus grande (*méthode par voie sèche*). On emploie le mélange de carbonates parce qu'il fond à une température inférieure à celle des substances isolées. Après que la masse contenue dans le creuset est entrée en fusion, on la laisse refroidir, puis on met le creuset dans une capsule d'eau et on chauffe jusqu'à ce que la masse fondue tombe en fine poudre et passe ainsi dans la capsule. Na_2SO_4 et K_2SO_4 formés dans la réaction se dissolvent dans l'eau avec l'excès de Na_2CO_3 et K_2CO_3 ; $BaCO_3$ reste

dans le précipité. Celui-ci est séparé de l'eau, soigneusement lavé * et dissous dans un acide.

3. L'*oxalate d'ammonium* $(NH_4)_2C_2O_4$, c'est-à-dire le sel ammoniacal de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ (ou $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$) forme avec l'ion Ba^{++} un précipité blanc de BaC_2O_4 :

$$Ba^{++} + C_2O_4^{--} = BaC_2O_4 \downarrow$$

Le précipité se dissout dans HCl et HNO_3 ainsi que dans CH_3COOH à l'ébullition.

4. L'*hydrogénophosphate de sodium* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ forme avec l'ion Ba^{++} un précipité blanc de $BaHPO_4$ soluble dans HCl, HNO_3 et CH_3COOH :

$$Ba^{++} + HPO_4^{--} = BaHPO_4 \downarrow$$

Si on effectue la réaction en présence d'alcalis ou d'ammoniaque, les ions HPO_4^{--} se transforment en ions PO_4^{---} et le sel neutre précipite :

$$HPO_4^{--} + OH^- = PO_4^{---} + H_2O$$

$$3Ba^{++} + 2PO_4^{---} = Ba_3(PO_4)_2 \downarrow$$

Le précipité se comporte vis-à-vis des acides de même que $BaHPO_4$.

5. *Réaction microcristalloscopique.* Chauffer légèrement sur un porte-objet une goutte de solution d'un sel de baryum acidulée

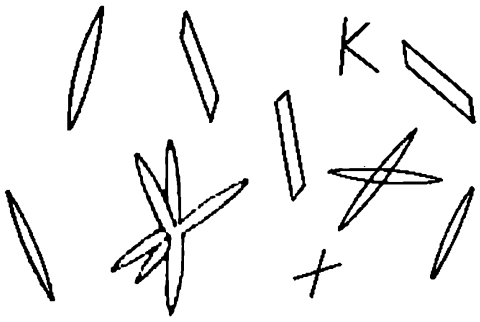


Fig. 21. Cristaux de $Ba[SiF_6]$

et y ajouter aussitôt avec l'agitateur un grain de fluosilicate ** d'ammonium $(NH_4)_2[SiF_6]$: il se forme alors des cristaux de $Ba[SiF_6]$ qui ont la forme de petites aiguilles ou de lentilles, souvent groupées à plusieurs (fig. 21). La réaction permet d'identifier 0,1 μg de Ba^{++}. Dilution limite 1 : 10 000.

* Autrement, une partie de Ba^{++} sera de nouveau précipitée lors de la dissolution du précipité par les ions SO_4^{--} non éliminés par le lavage.

** Sel de l'acide fluosilicique $H_2[SiF_6]$.

Les ions Sr^{++} et Ca^{++} (s'ils ne sont pas en trop grande quantité) ne gênent pas la recherche de Ba^{++}. HCl et HNO_3 libres doivent être absents.

6. *Coloration de la flamme.* Les sels volatils de baryum, tels que $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, colorent la flamme incolore en jaune verdâtre.

§ 36. Réactions du cation Sr^{++}

1. L'*acide sulfurique* et les *sulfates solubles* forment un précipité blanc de $SrSO_4$, pratiquement insoluble dans les acides (pourquoi?). On peut le faire passer dans la solution comme $BaSO_4$. $SrCO_3$ étant moins soluble que $SrSO_4$, la transformation du sulfate en carbonate est plus aisée que dans le cas de $BaSO_4$ (§ 29).

2. La *solution aqueuse saturée de gypse* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ forme également avec l'ion Sr^{++} un précipité (un trouble) de $SrSO_4$.

La cause en est que, bien que le gypse soit un corps peu soluble dans l'eau, son produit de solubilité ($6{,}1 \cdot 10^{-5}$) est beaucoup plus élevé que celui de $SrSO_4$ ($2{,}8 \cdot 10^{-7}$). Aussi la concentration des ions SO_4^{--} dans une solution saturée de $CaSO_4$ est-elle suffisante pour que le Ps_{SrSO_4} soit dépassé. Cependant, comme la concentration des ions SO_4^{--} reste tout de même très faible, la réaction ne donne pas un précipité volumineux mais un trouble peu important de $SrSO_4$ qui, en général, *n'apparaît pas immédiatement* (il se forme une solution sursaturée). Si on chauffe la solution, le trouble apparaît plus vite.

Comme le Ps_{BaSO_4} ($1{,}1 \cdot 10^{-10}$) est encore plus faible que le Ps_{SrSO_4}, les sels de baryum forment aussi un trouble de $BaSO_4$ avec la solution de sulfate de calcium; dans ce cas, le trouble apparaît en général *tout de suite* *.

On ne peut donc utiliser la réaction avec $CaSO_4$ *pour la recherche de* Sr^{++} *qu'après avoir éliminé l'ion* Ba^{++}.

3. L'*hydrogénophosphate de sodium* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ forme avec l'ion Sr^{++} un précipité blanc d'hydrogénophosphate de strontium soluble dans les acides (y compris l'acide acétique):

$$Sr^{++} + HPO_4^{--} = SrHPO_4 \downarrow$$

4. L'*oxalate d'ammonium* $(NH_4)_2C_2O_4$ précipite l'ion Sr^{++} sous forme d'un précipité blanc:

$$Sr^{++} + C_2O_4^{--} = SrC_2O_4 \downarrow$$

---

* La vitesse de formation des précipités de $SrSO_4$ et de $BaSO_4$ dépend non seulement du Ps mais aussi de la concentration des ions Sr^{++} et Ba^{++} dans la solution.

5. *Recherche des ions* Sr^{++} *et* Ba^{++} *par la réaction à la touche avec le rhodizonate de sodium* * $Na_2C_6O_6$. On dépose sur du papier-filtre une goutte de solution neutre d'un sel de strontium et on fait agir une goutte de solution aqueuse de rhodizonate de sodium. Il apparaît sur le papier une tache rouge-brun de rhodizonate de strontium SrC_6O_6. Si on mouille la tache avec une goutte de HCl dilué, le précipité est dissous et la tache disparaît.

L'ion Ba^{++} donne avec le rhodizonate de sodium le précipité rouge-brun de rhodizonate de baryum BaC_6O_6, qui se distingue facilement du rhodizonate de strontium: sous l'action de HCl il devient rouge rosé par suite de sa transformation en rhodizonate acide de baryum.

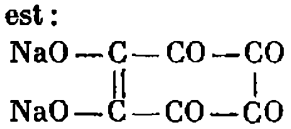
La réaction est très commode pour rechercher par la méthode fractionnée des ions Sr^{++} et Ba^{++} en présence de tous les autres cations des groupes analytiques II et I (les cations des autres groupes doivent être absents).

On dépose sur du papier une goutte de solution neutre à étudier et on humecte avec une goutte de solution de rhodizonate. On met à côté une goutte témoin de solution de rhodizonate et on compare les colorations. Si elles sont semblables, il n'y a dans la solution ni Sr^{++}, ni Ba^{++}. S'il est apparu une coloration rouge-brun, on mouille la tache colorée avec une goutte de solution 0,5 N de HCl (*pas plus concentré*) **. Si la tache se décolore, cela indique l'absence de Ba^{++} et la présence de Sr^{++}. Si la tache devient rouge (ou plus exactement rose), cela décèle la présence de Ba^{++}. Pour rechercher Sr^{++}, dans ce cas, on fait l'essai suivant. On mouille une bande de papier avec la solution de K_2CrO_4 et on met au centre de la tache une goutte de solution étudiée. L'ion Ba^{++} est précipité sous forme de $BaCrO_4$ qui ne réagit pas avec le rhodizonate. Pour être sûr que la précipitation est complète, on humecte encore une fois la tache avec K_2CrO_4, puis on fait agir une goutte de rhodizonate. En présence de Sr^{++}, la tache se colore facilement en brun rougeâtre et en son absence, en orangé (couleur de la tache témoin obtenue en portant sur le papier une goutte de réactif).

6. *Réaction microcristalloscopique.* Evaporer à sec une goutte de solution de sel de strontium sur un porte-objet. Dissoudre le

---

* La formule développée du rhodizonate de sodium (sel disodique de la dihydroxy-1-2-tétraquinone) est:



** Il faut faire attention à ce que, pour de faibles quantités de Ba^{++}, la tache peut disparaître avec une quantité plus grande ou une concentration plus élevée de HCl, et Ba^{++} ne sera pas identifié (malgré sa présence). En cas de doute, il est bon d'effectuer parallèlement la réaction avec la solution de K_2CrO_4.

résidu sec dans une goutte de solution à 2 % de $Cu(NO_3)_2$ et évaporer à sec une seconde fois. Après refroidissement, ajouter 2 gouttes de solution 0,05 N d'acide acétique et mettre quelques petits cristaux de KNO_2 dans la solution limpide obtenue. Après quelques minutes (plus vite si on chauffe légèrement), il se forme sur les bords de petits cubes bleu-vert du nitrite triple $K_2Sr[Cu(NO_2)_6]$ (fig. 22). Dilution limite 1 : 10 000. Les ions Ba^{++} et Ca^{++} donnent des cristaux d'une autre forme (de couleur verte).

Fig. 22. Cristaux de $K_2Sr[Cu(NO_2)_6]$

7. *Coloration de la flamme.* Les sels volatils de strontium colorent la flamme incolore en rouge carmin caractéristique.

§ 37. Réactions du cation Ca^{++}

1. L'*oxalate d'ammonium* $(NH_4)_2C_2O_4$ forme avec les ions Ca^{++} un précipité blanc d'oxalate de calcium soluble dans les acides minéraux, mais insoluble dans l'acide acétique :

$$Ca^{++} + C_2O_4^{--} = CaC_2O_4 \downarrow$$

Cette réaction, qui est la plus importante réaction qualitative de l'ion Ca^{++}, *est gênée par les ions* Ba^{++} *et* Sr^{++}, lesquels, comme nous l'avons vu plus haut, forment avec $(NH_4)_2C_2O_4$ des précipités identiques.

La cause de la différence de comportement du précipité d'oxalate de calcium CaC_2O_4 vis-à-vis des acides forts et de l'acide acétique réside en ceci.

Comme il a été indiqué au § 28, pour que le précipité se dissolve, il faut que l'un des ions qu'il cède à la solution forme un composé peu dissocié avec un des ions du réactif qui doit dissoudre le précipité. Dans le cas considéré, ce composé peu dissocié ne peut être que l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ libre formé selon l'équation :

$$CaC_2O_4 + 2HCl = CaCl_2 + H_2C_2O_4$$

car l'autre produit de la réaction, $CaCl_2$, est un sel entièrement dissocié. Mais l'acide oxalique n'est pas un acide très faible. Ainsi, en solution 0,1 N, son degré de dissociation est ~30 %. Si la dissolution du précipité de CaC_2O_4 dans les acides forts se produit toutefois, ce n'est que parce que nous introduisons avec ceux-ci beaucoup d'ions H^+, qui abaissent fortement le degré de dissociation de $H_2C_2O_4$ (§ 12). En présence de HCl et d'autres acides forts, $H_2C_2O_4$ se dis-

socie faiblement. S'il se forme dans la réaction un composé peu dissocié, il doit y avoir aussi dissolution du précipité. Par contre, l'acide acétique, étant plus faible que l'acide oxalique, ne peut abaisser suffisamment le degré de dissociation de ce dernier. Il n'entraîne donc pas la dissolution du précipité. On explique de la même façon le fait que d'autres sels peu solubles, tels que $BaCrO_4$, $KHC_4H_4O_6$, etc., se comportent différemment vis-à-vis de HCl et de CH_3COOH.

Ainsi, *si on veut dissoudre un sel peu soluble dans l'eau, il faut faire agir un acide plus fort que celui qui est obtenu dans la réaction.*

2. Les *sulfates solubles* (*ion* SO_4^{--}) ne forment un précipité blanc de $CaSO_4$ que dans les solutions relativement concentrées de sels de calcium :

$$Ca^{++} + SO_4^{--} = CaSO_4 \downarrow$$

Le précipité est soluble dans $(NH_4)_2SO_4$ par suite de la formation d'un sel complexe. La solution aqueuse de gypse ne forme pas de trouble avec les sels de calcium (à la différence de Ba^{++} et Sr^{++}).

3. Le *ferrocyanure de potassium* $K_4[Fe(CN)_6]$ donne la possibilité d'identifier Ca^{++} en présence de Sr^{++}, ainsi que de séparer ces cations. On peut représenter la réaction ainsi :

$$CaCl_2 + 2NH_4Cl + K_4[Fe(CN)_6] = Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6] + 4KCl$$

Pour réaliser la réaction, on ajoute à la solution de sel de calcium un peu de NH_4Cl et de NH_4OH, on chauffe à l'ébullition et précipite par un volume à peu près égal de solution saturée de $K_4[Fe(CN)_6]$. Il se forme un précipité cristallisé blanc de $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ *insoluble dans l'acide acétique*. Cela permet de le distinguer de $SrCO_3$ qui peut se former en présence d'impuretés de $(NH_4)_2CO_3$ dans l'ammoniaque utilisée. L'ion Ba^{++}, s'il est à une concentration élevée, peut aussi donner un précipité avec $K_4[Fe(CN)_6]$. Aussi ne faut-il pas utiliser cette réaction pour rechercher Ca^{++} en présence de Ba^{++}.

4. L'*hydrogénophosphate de sodium* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ forme avec l'ion Ca^{++} un précipité blanc de $CaHPO_4$:

$$Ca^{++} + HPO_4^{--} = CaHPO_4 \downarrow$$

Le précipité est soluble dans les acides, y compris CH_3COOH.

5. *Réaction microcristalloscopique.* Sur un porte-objet on fait agir sur une goutte de solution de sel de calcium une goutte de solution diluée de H_2SO_4 et on évapore légèrement jusqu'à apparition d'un liséré sur le pourtour de la goutte. On examine au microscope les cristaux de gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ formés. Selon la concentration de l'ion Ca^{++} dans la solution, ils peuvent avoir la forme représentée fig. 23 ou fig. 24.

Fig. 23. Cristaux de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ formés dans les solutions diluées

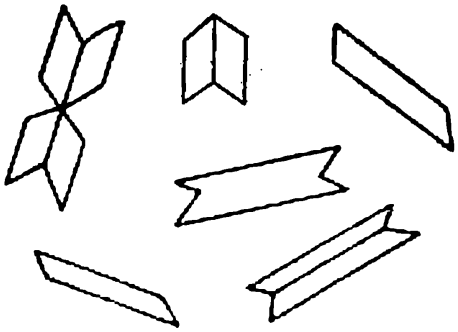


Fig. 24. Cristaux de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ formés dans les solutions relativement concentrées

La réaction permet d'identifier 0,4 μg de Ca^{++}. Dilution limite 1 : 25 000. On arrive généralement avec cette réaction à identifier l'ion Ca^{++} en présence d'ions Ba^{++} et Sr^{++}, car les sulfates de baryum et de strontium précipitent sous forme de petits cristaux faciles à distinguer de gros cristaux caractéristiques du gypse.

6. *Coloration de la flamme.* Les sels de calcium volatils colorent la flamme incolore en rouge brique.

§ 38. Analyse d'un mélange de cations du IIème groupe

Pour comparer l'action des principaux réactifs des cations du IIème groupe, examinons le *Tableau 11*.

Ce *Tableau* montre que *les carbonates, les phosphates, les oxalates et les sulfates des cations du IIème groupe sont peu solubles dans l'eau. Parmi les chromates, seuls* $BaCrO_4$ *et* $SrCrO_4$ *sont peu solubles*; $CaCrO_4$ *se dissout bien.* La solubilité des sulfates croît de Ba à Ca.

Les réactions étudiées permettent de définir plusieurs méthodes d'analyse des mélanges de cations du IIème groupe. Nous en examinerons la plus simple. Le schéma qui l'illustre (*Tableau 12*) montre la séparation des ions réalisée dans les différentes opérations de l'analyse et permet aux étudiants de mieux saisir la marche de l'analyse dans son ensemble.

Bien entendu, il ne faut pas travailler seulement d'après le schéma, sans avoir lu attentivement les points correspondants de la description de la marche de l'analyse. Cela conduirait inévitablement l'étudiant à des erreurs, car le schéma ne contient pas d'indications sur les conditions et le mode opératoire. En outre, la description de l'analyse comporte l'explication de plusieurs opérations dont la compréhension est nécessaire pour que le travail ne soit pas purement mécanique.

La description de l'analyse tient compte de la présence éventuelle dans la solution étudiée à côté des cations du IIème groupe de ceux du Ier groupe. La solution peut également contenir un précipité renfermant des composés solubles dans les acides (par exemple des carbonates, oxalates et phosphates des cations du IIème groupe, de l'hydroxyde de magnésium) ainsi que des composés insolubles dans les acides (sulfates de baryum, de strontium et de calcium).

On trouvera ci-dessous deux variantes de la marche de l'analyse des Ier et IIème groupes: a) en présence de Sr^{++} et b) en l'absence certaine de celui-ci.

ANALYSE D'UN MÉLANGE DE CATIONS DES Ier ET IIème GROUPES

1. *Essais préliminaires.* On commence l'analyse par des essais préliminaires effectués sur des portions séparées de la solution étudiée.

a. *Détermination du* pH *de la solution* à l'aide d'un jeu d'indicateurs ou d'un indicateur universel (pp. 85-87).

b. *Recherche de l'ion* NH_4^+ par action d'une base ou du réactif de Nessler (§ 21, points 1 et 2). Rappelons que l'ion NH_4^+ sera introduit par la suite dans la solution avec le réactif général du IIème groupe et qu'il doit donc être recherché préalablement sur une portion séparée de la liqueur.

Tableau 11

Réactions des cations du deuxième groupe

Réactifs	Cations		
	Ba^{++}	Sr^{++}	Ca^{++}
$(NH_4)_2CO_3$	Précipité blanc **$BaCO_3$**	Précipité blanc **$SrCO_3$**	Précipité blanc **$CaCO_3$**
Na_2CO_3 et K_2CO_3	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$CaCO_3$
Na_2HPO_4	Précipité blanc $BaHPO_4$	Précipité blanc $SrHPO_4$	Précipité blanc $CaHPO_4$
H_2SO_4 et sulfates solubles	Précipité blanc **$BaSO_4$** insoluble dans les acides	Précipité blanc **$SrSO_4$** insoluble dans les acides	Précipité blanc **$CaSO_4$** *
$CaSO_4$	Précipité blanc (trouble) **$BaSO_4$** précipite immédiatement	Précipité blanc (trouble) **$SrSO_4$** ne précipite pas immédiatement	—
$(NH_4)_2C_2O_4$	Précipité blanc BaC_2O_4	Précipité blanc SrC_2O_4	Précipité blanc **CaC_2O_4**
K_2CrO_4	Précipité jaune $BaCrO_4$	Précipité jaune $SrCrO_4$	—
$K_2Cr_2O_7$ + + CH_3COONa ou K_2CrO_4 + + CH_3COOH	Précipité jaune **$BaCrO_4$**	—	—
$K_4[Fe(CN)_6]$ + + NH_4OH + + NH_4Cl	— **	—	Précipité blanc $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$
Coloration de la flamme	Jaune-vert	Rouge carmin	Rouge brique

* Le précipité ne se forme que si la solution n'est pas trop diluée.
** Pour les grandes concentrations de l'ion Ba^{++}, un précipité peut se former.

Note. Si la solution contient l'ion Mg^{++} et qu'on fasse agir une base, $Mg(OH)_2$ précipitera. Il en est ainsi par action du réactif de Nessler qui contient une base (p. 101).

En outre, lors de la recherche de NH_4^+ par les deux réactions, il se forme des précipités de carbonates des cations du IIème groupe, car les bases (NaOH et KOH) contiennent en général des impuretés constituées des carbonates (Na_2CO_3 et K_2CO_3 formés par absorption de CO_2 de l'air). Ces précipitations ne gênent pas la recherche de l'ion NH_4^+.

c. *Essai de recherche des sulfates des cations du IIème groupe* (ne s'effectue qu'en cas de présence d'un précipité) *. On agite le précipité, on verse 1 ou 2 ml de liquide trouble dans un autre tube à essai et on ajoute 2 ou 3 ml d'une solution 2 N de HCl **. Si le précipité ne se dissout pas, c'est qu'il y a des sulfates des cations du IIème groupe.

2. *Dissolution du précipité, séparation des sulfates des cations du IIème groupe.* a. *En l'absence de sulfates*, on dissout le précipité contenu dans la liqueur à étudier en ajoutant la plus petite quantité possible de HCl 2 N et on étudie la solution obtenue comme indiqué aux points 4-11.

b. *En présence de sulfates*, on acidifie la liqueur étudiée avec quelques millilitres de HCl 2 N pour faire passer en solution tous les constituants du précipité solubles dans les acides (par exemple les carbonates, les phosphates). On chauffe la liqueur presque à l'ébullition, on filtre le résidu non dissous de $BaSO_4$, $SrSO_4$ (et $CaSO_4$) et on l'étudie comme indiqué au point 3 ***. On analyse le filtrat suivant les points 4-11.

3. *Etude du résidu des sulfates.* Pour faire passer les sulfates de baryum, de strontium et de calcium en solution, il faut les transformer en carbonates correspondants par action de Na_2CO_3. A cet effet, on filtre le précipité restant dans la liqueur, on le détache du filtre avec une spatule et on le porte dans une capsule de porcelaine. On ajoute 15 à 20 ml d'une solution 3 N de Na_2CO_3 et on fait bouillir de 5 à 10 minutes. Ensuite, on laisse reposer le précipité, le décante, remplace la liqueur par une nouvelle portion de la solution de Na_2CO_3 et fait bouillir à nouveau (§ 35, point 2). On filtre le précipité, *on le lave soigneusement* à l'eau distillée pour éliminer

* En l'absence de précipité, on continue l'analyse après recherche de NH_4^+, suivant les points 4-11.

** Pour cet essai, il ne faut pas utiliser HCl concentré, car il entraîne la précipitation de chlorures, par exempe $BaCl_2$, NaCl, du fait de l'abaissement de leur solubilité en présence d'un grand excès d'ions communs Cl^- dans la solution (§ 25).

*** Alors qu'en présence d'une quantité suffisante d'ions SO_4^{--} dans la solution, les ions Ba^{++} et Sr^{++} passent entièrement dans le précipité, les ions Ca^{++} restent toujours partiellement dans la solution par suite de la solubilité assez grande de $CaSO_4$. C'est pourquoi, quand on analyse le précipité des sulfates, on ne peut pas y rechercher Ca^{++}.

les ions SO_4^{--} passés en solution et on traite sur le filtre par quelques millilitres d'acide acétique 2 N. Les carbonates des cations du IIème groupe formés se dissolvent et les ions Ba^{++}, Sr^{++} et Ca^{++} passent dans le filtrat avec l'excès de CH_3COOH. On essaie le filtrat pour voir s'il contient * Ba^{++} et Sr^{++} comme indiqué aux points 7-9 ou on l'ajoute à la solution acétique obtenue comme indiqué au point 6.

Il faut laver soigneusement le précipité parce qu'autrement, quand on le traite par CH_3COOH, les ions SO_4^{--} passent en solution en même temps que les ions Ba^{++} et Sr^{++} et les précipitent sous forme de sulfates. En général, en traitant deux fois le sulfate de baryum par Na_2CO_3, on ne le transforme pas entièrement en carbonate et, par conséquent, tout le précipité ne se dissout pas par action de CH_3COOH. Mais on peut ne pas en tenir compte, car une quantité d'ions Ba^{++} suffisante à leur identification passe toujours en solution.

Il faut noter qu'on peut utiliser, à la place de la méthode par voie humide décrite ici, la méthode par voie sèche de transformation des sulfates en carbonates, c'est-à-dire par fusion avec un mélange de $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ (p. 174).

4. *Essai de recherche des cations du IIème groupe.*

Avant de passer à l'analyse systématique de la solution, il faut savoir si elle contient des cations du IIème groupe. Ajouter à une petite portion de la solution un peu de NH_4Cl et de NH_4OH (jusqu'à l'odeur manifeste), puis faire agir $(NH_4)_2CO_3$. La formation d'un précipité indique la présence de cations du IIème groupe **.

5. *Séparation des cations du IIème groupe des cations du Ier groupe.* Si on se trouve en présence de cations du IIème groupe, on doit les séparer de ceux du Ier groupe, car les ions Ca^{++}, Sr^{++} et Ba^{++} forment des précipités avec certains réactifs employés pour l'analyse des cations du Ier groupe (Na_2HPO_4, $NaHC_4H_4O_6$ par exemple). A cet effet on ajoute à toute la solution (qui se trouve dans un becher) une solution 2 N de NH_4OH jusqu'à l'apparition d'odeur et un peu de NH_4Cl ***. On chauffe la solution presque à ébullition et on pré-

---

* On peut ne pas rechercher l'ion Ca^{++} dans cette solution puisque, du fait de la solubilité assez grande de $CaSO_4$, une quantité de cet ion suffisante pour permettre son identification reste dans la solution obtenue après séparation du précipité de sulfates.

** S'il ne se forme pas de précipité (en cas de réaction alcaline de la solution), il ne peut y avoir que des cations du Ier groupe (v. leur recherche p. 111 et suivantes).

*** A propos de l'importance de divers facteurs lors de la précipitation des cations du IIème groupe voir § 33.

Rappelons qu'il ne faut pas ajouter trop de NH_4Cl, car cela peut entraîner la dissolution partielle du précipité de carbonates. Il faut en prendre juste ce qu'il faut pour que le précipité de $Mg(OH)_2$ formé par action de NH_4OH se dissolve. Il faut toutefois tenir compte que la solution d'ammoniaque contient souvent $(NH_4)_2CO_3$ comme impureté par suite de l'absorption de CO_2 de l'air. Quand on utilise une telle solution, les carbonates des cations du IIème groupe qui ne se dissolvent pas entièrement dans NH_4Cl précipiteront en même temps

cipite les cations du IIème groupe par addition de $(NH_4)_2CO_3$. Pour voir si la précipitation est complète, on ajoute un peu de $(NH_4)_2CO_3$ à 1 ou 2 ml de liqueur filtrée débarrassée du précipité et on chauffe légèrement. S'il n'y a pas de précipité (ou de trouble), la précipitation est complète. Dans le cas contraire, il faut ajouter $(NH_4)_2CO_3$ à toute la solution, chauffer et recommencer l'essai. Une fois la précipitation totale obtenue, on continue à chauffer légèrement la liqueur contenant le précipité (mais pas à ébullition), jusqu'à ce que le précipité amorphe devienne un précipité cristallisé, plus dense et se déposant plus vite. On le filtre et lave encore une fois avec de l'eau.

On étudie le précipité qui peut contenir $CaCO_3$, $SrCO_3$ et $BaCO_3$, comme indiqué aux points 6-11. On analyse le filtrat contenant les cations du Ier groupe (p. 111 et suivantes).

6. *Dissolution du précipité des carbonates du deuxième groupe.* On dissout le précipité après lavage dans la plus petite quantité possible d'acide acétique (un acide fort empêcherait la recherche ultérieure de Ba^{++} et Ca^{++}). A cet effet, on met un becher propre sous l'entonnoir, on traite le précipité qui se trouve sur le filtre avec un peu d'acide acétique dilué (2 N) chaud en le faisant passer 2 ou 3 fois à travers le filtre. On étudie la solution obtenue (à laquelle on peut ajouter la solution acétique formée par traitement des sulfates comme indiqué au point 3) suivant les points 7-10 (en présence possible de Sr^{++}) ou le point 11 (en l'absence certaine de cet ion).

7. *Recherche et séparation de* Ba^{++}. On recherche l'ion Ba^{++} dans une portion séparée de la solution acétique par action de K_2CrO_4 (ou $K_2Cr_2O_7$ en présence de CH_3COONa). S'il se forme un précipité * de $BaCrO_4$, on ajoute à toute la solution un peu de solution de CH_3COONa, on chauffe à ébullition et précipite Ba^{++} par une solution de $K_2Cr_2O_7$; il faut ajouter celle-ci goutte à goutte jusqu'à ce que la liqueur surnageante se colore en jaune-orangé, ce qui indique un excès de réactif.

On filtre le précipité et le jette. On analyse le filtrat comme indiqué au point 8.

---

que l'hydroxyde de magnésium. Aussi ne peut-on utiliser le critère indiqué pour la dissolution du précipité formé par action de NH_4OH qu'à condition d'avoir établi expérimentalement que l'ammoniaque ne forme pas de précipité avec les cations du IIème groupe, avec une solution de $CaCl_2$, par exemple. Il est clair que dans les cas où la solution a été acidifiée par HCl lors de la séparation antérieure des sulfates, l'addition de NH_4Cl est superflue, car ce sel se forme par interaction de NH_4OH et de HCl.

* S'il n'y a pas de précipité, on étudie la solution suivant les points 9 et 10 pour voir si elle contient Sr^{++} et Ca^{++}.

8. *Précipitation de* Sr^{++} *et* Ca^{++}. Il faut se débarrasser de l'excès de dichromate de potassium ajouté lors de la précipitation de Ba^{++}, car sa couleur compliquerait la recherche de Sr^{++} (et en son absence celle de Ca^{++}). Pour cela on ajoute Na_2CO_3 (jusqu'à réaction alcaline) et on chauffe la liqueur. On filtre * le précipité de $CaCO_3$ et de $SrCO_3$ formé. On le lave et le dissout dans l'acide acétique dilué. On étudie la solution ainsi obtenue comme indiqué au point 9.

9. *Recherche et séparation de* Sr^{++}. On ajoute à 1 ou 2 ml de solution un volume égal de solution de sulfate de calcium et on chauffe. L'apparition au bout d'un certain temps d'un trouble blanc de $SrSO_4$ indique la présence ** de Sr^{++}. En l'absence de trouble, on laisse reposer 10 minutes; ce n'est qu'après ce temps qu'on peut conclure à l'absence de Sr^{++}.

S'il y a Sr^{++}, il faut le précipiter de toute la solution en ajoutant un excès de solution de $(NH_4)_2SO_4$ et en chauffant 10 à 15 minutes ***. L'ion Sr^{++} précipite sous forme de $SrSO_4$, alors que l'ion Ca^{++}, dont le sulfate est soluble dans $(NH_4)_2SO_4$, reste pour l'essentiel dans la solution. Après avoir séparé le précipité et l'avoir lavé, on peut effectuer les réactions de vérification de Sr^{++} (voir ci-dessous). On recherche la présence de Ca^{++} dans le filtrat suivant le point 10.

Pour s'assurer de la présence de Sr^{++} dans le précipité, on peut utiliser la coloration de la flamme. A cet effet, on élimine des impuretés dues à une petite quantité de $CaSO_4$ en lavant le précipité deux fois avec une solution de $(NH_4)_2SO_4$. Puis, en le chauffant avec une solution de Na_2CO_3, on transforme $SrSO_4$ en $SrCO_3$ qu'on sépare de la liqueur, qu'on lave et qu'on dissout dans quelques gouttes d'une solution de HCl. Après quoi, on étudie la coloration de la flamme par la solution de $SrCl_2$ obtenue. Une coloration rouge carmin confirme la présence de Sr^{++}. On peut aussi dissoudre le précipité de $SrCO_3$ dans CH_3COOH et effectuer la réaction microcristalloscopique de Sr^{++} (p. 177).

10. *Recherche de* Ca^{++}. On fait agir $(NH_4)_2C_2O_4$ sur la solution obtenue suivant le point 9. Un précipité blanc de CaC_2O_4 insoluble dans CH_3COOH, mais soluble dans HCl indique la présence de l'ion Ca^{++}. Vérification: on peut dissoudre une partie du précipité dans HCl et effectuer sur une goutte de solution obtenue la réaction microcristalloscopique avec H_2SO_4 (décrite p. 179).

11. *Marche de l'analyse en l'absence de* Sr^{++}. Si on est sûr de l'absence de l'ion Sr^{++}, on recherche d'abord Ba^{++} en faisant agir sur une portion de la solution K_2CrO_4 (ou $K_2Cr_2O_7$ en présence

---

* Le filtrat contenant les ions CrO_4^{--} et un excès de Na_2CO_3 n'est pas analysé.

** Si le trouble se forme immédiatement par action de $CaSO_4$, cela signifie que Ba^{++} n'a pas été entièrement séparé. La question de la présence de Sr^{++} n'est pas pour autant résolue.

*** Si on utilise la réaction avec $K_4[Fe(CN)_6]$ pour rechercher l'ion Ca^{++}, on peut ne pas éliminer Sr^{++}.

de CH_3COONa). S'il se forme un précipité jaune de $BaCrO_4$, on précipite l'ion Ba^{++} de toute la solution (préalablement chauffée à l'ébullition) en y ajoutant goutte à goutte une solution chaude de $(NH_4)_2SO_4$. L'ion Ba^{++} passe alors dans le précipité sous forme de $BaSO_4$, alors que l'ion Ca^{++}, dont le sulfate est soluble dans $(NH_4)_2SO_4$, reste pour l'essentiel dans la solution.

Après avoir vérifié que la précipitation est complète, filtrer le précipité de $BaSO_4$ et le jeter. Rechercher l'ion Ca^{++} dans le filtrat comme indiqué au point 10.

RECHERCHE DES CATIONS DU IIème GROUPE DANS DES PORTIONS ISOLÉES DE LA LIQUEUR PRIMITIVE

Au cours de l'analyse systématique, il peut se produire des pertes importantes des cations du IIème groupe, ce qui aboutit à l'impossibilité de les « découvrir ». Il y en a plusieurs causes. Premièrement, lors de la précipitation des cations du IIIème groupe par leur réactif général $(NH_4)_2S$ en présence de NH_4OH, les cations du IIème groupe peuvent précipiter sous forme de carbonates, car ces réactifs contiennent $(NH_4)_2CO_3$ en tant qu'impureté du fait de l'absorption de CO_2 atmosphérique. Deuxièmement, les ions Ba^{++} et Sr^{++} peuvent aussi passer dans le précipité par oxydation des ions S^{--} en anions SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ et SO_4^{--} par l'oxygène de l'air. Troisièmement, il se produit une coprécipitation des cations du IIème groupe avec les hydroxydes des cations trivalents du IIIème groupe.

De ce fait, aux cas où dans l'analyse systématique, on ne précipite pas de carbonates des cations du IIème groupe par action de $(NH_4)_2CO_3$, il faut rechercher les cations du IIème groupe dans des portions de la liqueur primitive. On peut employer à cet effet la méthode suivante.

1. *Recherche de* Ca^{++}. On ajoute à 2 ml de solution étudiée dont le précipité est mis en suspension (s'il y en a un) 1 ml de solution 4 N de H_2SO_4 et 3 ml d'alcool éthylique (ou 6 ml d'alcool méthylique) afin d'abaisser la solubilité de $CaSO_4$. Pour accélérer la précipitation de $CaSO_4$, on frotte les parois du tube à essai avec un agitateur. Au bout de 3 à 5 minutes, on filtre le précipité. Après avoir vérifié si la précipitation est complète, on sépare le précipité de la solution. On agite quelque temps ce précipité avec 5 ou 6 ml d'eau, ce qui dissout suffisamment de $CaSO_4$. On filtre le résidu non dissous, on évapore 1 ml de filtrat sur un porte-objet et on examine au microscope les cristaux qui forment un liséré sur le pourtour. En présence de Ca^{++}, ce sont de longs cristaux aciculaires de gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) groupés en faisceaux (v. fig. 23) *.

2. *Recherche de* Ba^{++} *et* Sr^{++}.

a. On prend 5 à 10 ml de solution étudiée, on y précipite par HCl les cations du premier sous-groupe du IVème groupe (v. p. 393, point 2). On ajoute de l'acide sulfurique au filtrat obtenu après séparation. $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ et, partiellement, $CaSO_4$ précipitent alors. Après s'être assuré que la précipitation est complète, on filtre le précipité, le lave et le chauffe avec 5 à 10 ml de solu-

* Comme $Ps_{CaC_2O_4}$ ($1{,}6 \cdot 10^{-9}$) est plus faible que Ps_{CaSO_4} ($6{,}1 \cdot 10^{-5}$), on peut aussi faire agir $(NH_4)_2C_2O_4$ sur la solution qui reste. Au bout d'un certain temps (plus vite si on frotte les parois avec l'agitateur), la solution se trouble par suite de la précipitation de CaC_2O_4. Le trouble ne se dissout pas par addition d'une goutte d'acide acétique concentré, mais disparaît par action de HCl.

Tableau 12

Schéma de la marche de l'analyse d'un mélange de cations du Ier et du IIème groupe *

1. Essais préliminaires: a) pour rechercher NH_4^+; b) pour déceler les sulfates des cations du deuxième groupe

2. Dissolution du précipité et séparation des sulfates des cations du deuxième groupe par HCl

Précipité: $BaSO_4$, $SrSO_4$, ($CaSO_4$)
3. Transformation des sulfates en carbonates par action de Na_2CO_3, lavage, dissolution dans CH_3COOH. Additionner la solution à celle obtenue suivant le point 6 ou rechercher séparément les cations Ba^{++} et Sr^{++} selon les points 7-9

Solution: Cations du Ier et du IIème groupe (HCl)
4. Recherche des cations du IIème groupe par $(NH_4)_2CO_3$ en présence de NH_4OH et NH_4Cl

5. Séparation des cations du IIème groupe à partir de toute la solution par action des mêmes réactifs

Précipité: $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$
6. Dissolution dans CH_3COOH

7. Recherche de Ba^{++} et séparation de cet ion par action de $K_2Cr_2O_7$ en présence de CH_3COONa

Précipité: $BaCrO_4$ ne s'étudie pas

Solution: Sr^{++}, Ca^{++}, ($Cr_2O_7^{--}$)
8. Précipitation de Sr^{++} et Ca^{++} par un excès de Na_2CO_3

Précipité: $SrCO_3$, $CaCO_3$
9. Dissolution dans CH_3COOH, recherche de Sr^{++} par $CaSO_4$ et séparation de cet ion par un excès de $(NH_4)_2SO_4$

Solution: K_2CrO_4 et Na_2CO_3 ne s'étudient pas

Précipité: $SrSO_4$. Vérification de Sr^{++}

Solution: Ca^{++}, [$(NH_4)_2SO_4$]
10. Recherche de Ca^{++} par $(NH_4)_2C_2O_4$, dissolution dans HCl; vérification de Ca^{++}

Solution: Mg^{++}, K^+, Na^+, [$(NH_4)_2CO_3$, NH_4Cl, etc.] Etudier comme indiqué pour l'analyse du premier groupe (p. 111 et suivantes)

* Plusieurs opérations données au *Tableau 12* ont les mêmes chiffres que la description de la marche de l'analyse.

tion 6 N de NaOH. $PbSO_4$ se transforme alors en plombite Na_2PbO_2 et est éliminé du précipité. On filtre et on lave le résidu non dissous et on transforme les sulfates de baryum et de strontium en carbonates (p. 183, point 3). On dissout le précipité obtenu qui contient $BaCO_3$, $SrCO_3$ et peut-être $CaCO_3$ dans 3 à 5 ml de solution 2 N d'acide acétique ; on examine la solution pour y rechercher Ba^{++} et Sr^{++} par la méthode ordinaire (*Tableau 12*) ou par la réaction à la touche avec le rhodizonate de sodium.

b. Comme les ions Ba^{++} et Sr^{++} peuvent aussi se trouver dans le précipité avec les cations du premier sous-groupe du IVème groupe *, il est utile, pour ne pas les rechercher deux fois, d'ajouter à la solution, lors de la précipitation de ces cations, autant de H_2SO_4 ou de $(NH_4)_2SO_4$ qu'il en faut pour que les ions Ba^{++} et Sr^{++} soient entièrement précipités. On les recherche dans ce cas après avoir éliminé du précipité tous les autres corps, selon les indications données p. 393. Naturellement, après transformation de $BaSO_4$ et de $SrSO_4$ en carbonates et dissolution de ces derniers dans CH_3COOH, on peut aussi employer la réaction à la touche avec le rhodizonate de sodium pour rechercher Ba^{++} et Sr^{++}.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

1. Par quoi le deuxième groupe analytique des cations se distingue-t-il du premier groupe? du IIIème, du IVème et du Vème groupe?

2. Où les métaux formant les cations du deuxième groupe analytique sont-ils placés dans la classification périodique des éléments de Mendéléev?

3. Pourquoi emploie-t-on $(NH_4)_2CO_3$ comme réactif général du deuxième groupe et non Na_2CO_3 ou K_2CO_3?

4. Pourquoi ajoute-t-on pour la précipitation du deuxième groupe: a) NH_4OH ; b) NH_4Cl? Pourquoi ne faut-il pas ajouter trop de NH_4Cl? Pourquoi chauffe-t-on la solution pour cette précipitation?

5. Quelles conditions favorisent la formation de précipités à gros cristaux?

6. Pourquoi ne faut-il employer ni filtres trop grands ni filtres trop petits?

7. Quel est le but du lavage des précipités et comment faut-il effectuer cette opération pour qu'elle soit terminée le plus vite possible?

8. Comment s'effectue: a) un essai de précipitation complète? b) un essai de lavage complet?

9. Pourquoi, par action du dichromate de potassium sur une solution d'un sel de baryum, se forme-t-il du chromate et non du dichromate de baryum? Pourquoi ajoute-t-on de l'acétate de sodium lors de cette réaction?

10. Comment s'explique la différence de comportement du précipité de $BaCrO_4$ vis-à-vis des acides chlorhydrique et acétique?

11. Enumérer tous les sels de baryum peu solubles connus et indiquer leur comportement vis-à-vis des acides. Pourquoi $BaSO_4$ se comporte-t-il envers les acides autrement que les autres sels de baryum?

12. Comment transforme-t-on le sulfate de baryum en carbonate: a) par voie sèche? b) par voie humide? Pourquoi dans ce dernier cas faut-il traiter une deuxième fois le précipité par le réactif?

---

* Les ions Ba^{++} et Sr^{++} se trouvent dans le précipité des cations du premier sous-groupe du IVème groupe si, pour composer la solution à étudier, on a introduit aussi des ions SO_4^{--}. Si la quantité de ceux-ci est insuffisante pour qu'il y ait précipitation complète, Ba^{++} et Sr^{++} existeront à la fois dans la solution et dans le précipité.

13. Pour quel rapport de concentrations des ions CO_3^{--} et SO_4^{--} l'équilibre s'établit-il lors du traitement du précipité de $BaSO_4$ par Na_2CO_3?

Réponse: $[CO_3^{--}]:[SO_4^{--}] = 73$.

14. Pourrait-on traiter immédiatement par CH_3COOH la masse obtenue par fusion de $BaSO_4$ avec un mélange de carbonates de potassium et de sodium? Expliquer la réponse.

15. Enumérer les sels peu solubles de calcium en indiquant leur comportement vis-à-vis des acides.

16. Comment obtenir une précipitation pratiquement totale du calcium par l'oxalate d'ammonium à partir d'une solution contenant HCl, sans recourir à la neutralisation?

17. On fait agir du sulfate de potassium sur une solution neutre d'un sel de calcium. Après avoir filtré le précipité formé et avoir vérifié que la précipitation est complète, on fait agir de l'oxalate d'ammonium sur le filtrat. En partant de la valeur du P du sulfate et de l'oxalate de calcium, indiquer s'il se formera un précipité de CaC_2O_4.

18. Pourquoi, quand on recherche Ca^{++} par $K_4[Fe(CN)_6]$, est-il nécessaire d'essayer le comportement du précipité envers CH_3COOH?

19. Peut-on commencer l'analyse d'une solution contenant des cations du Ier et du IIème groupe: a) par la recherche de Mg^{++} par réaction avec Na_2HPO_4 et NH_4OH? b) par la recherche de Ba^{++} par $K_2Cr_2O_7$? c) par la recherche de Ca^{++} par réaction avec $(NH_4)_2C_2O_4$?

20. Pourquoi le précipité obtenu lors de la précipitation du IIème groupe par le réactif général est-il dissous dans l'acide acétique et non dans l'acide chlorhydrique?

21. Dans l'analyse des cations du IIème groupe on n'a pas obtenu de précipité de $SrSO_4$ dès l'addition de la solution de $CaSO_4$. On en a conclu à l'absence de Sr^{++}. Cette erreur est-t-elle la seule ou peut-elle entraîner des erreurs dans les conclusions ultérieures?

22. Peut-on rechercher dans un mélange de cations du Ier et du IIème groupe: a) les cations du IIème groupe sans séparer le Ier groupe? b) les cations du Ier groupe sans séparer le IIème groupe?

23. On a donné à analyser un mélange de sels solides: $CaCl_2$, $BaCl_2$, Na_2CO_3 et K_2SO_4 (ce dernier sel étant pris en excès). Indiquer les processus chimiques qui se produisent si on dissout ce mélange dans l'eau et décrire la marche de l'analyse de ce mélange.

CHAPITRE IV

TROISIÈME GROUPE DES CATIONS

GÉNÉRALITÉS

§ 39. Précipitation des sulfures

La classification des cations donnée au *Tableau 2* (p. 31) montre que, à la différence des sulfures des cations du premier et du deuxième groupe analytique, ceux des troisième, quatrième et cinquième groupes sont pratiquement insolubles dans l'eau. On utilise cette différence dans l'analyse systématique pour séparer ces trois derniers groupes de la solution sous forme de sulfures en les précipitant par les ions S^{--}. Mais les ions sulfure sont les anions d'un acide très faible, l'acide sulfhydrique H_2S, qui se dissocie selon les équations

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{--}$$

H_2S étant un acide faible, les ions S^{--} introduits dans la solution fixent les ions H^+ qui s'y trouvent avec formation d'ions HS^- et de molécules non dissociées de H_2S. La concentration des ions S^{--} dépend donc de la concentration des ions H^+, c'est-à-dire du pH de la solution. La relation entre ces concentrations est facile à établir en partant des équations des constantes de dissociation (en deux stades) de H_2S :

$$K_1 = \frac{[H^+]\cdot[HS^-]}{[H_2S]} = 5{,}7\cdot 10^{-8}$$

$$K_2 = \frac{[H^+]\cdot[S^{--}]}{[HS^-]} = 1{,}2\cdot 10^{-15}$$

En multipliant membre à membre les deux équations et en réduisant le numérateur et le dénominateur de la fraction de $[HS^-]$, nous obtenons :

$$\frac{[H^+]^2\cdot[S^{--}]}{[H_2S]} = 6{,}8\cdot 10^{-23} \qquad (1)$$

$$[S^{--}] = \frac{6{,}8\cdot 10^{-23}\cdot[H_2S]}{[H^+]^2} \qquad (2)$$

L'équation (2) montre que la *concentration des ions* S^{--} *est inversement proportionnelle au carré de la concentration des ions* H^+ *dans la solution*. Ainsi, si le pH diminue d'une unité, c'est-à-dire si $[H^+]$

augmente de 10 fois, la concentration en ions S^{--} diminue de 100 fois. Il en résulte, par exemple, que la concentration des ions S^{--} dans une solution où $[H^+] = 10^{-1}$ (le pH 1) doit être de $(10^8)^2$ ou de 10^{16} fois moindre que dans une solution où $[H^+] = 10^{-9}$ (le pH 9).

Puisqu'il en est ainsi, la précipitation ou la non-précipitation de tel ou tel sulfure ainsi que la totalité de la précipitation doivent dépendre au plus haut point du pH de la solution.

Par exemple, pour de faibles valeurs du pH, c'est-à-dire pour des solutions plus ou moins fortement acides, seuls peuvent précipiter les sulfures qui ont des produits de solubilité moindres, car pour dépasser ces derniers, il suffit des concentrations insignifiantes en ions S^{--} des solutions acides. Par contre, en solution neutre ou alcaline, on verra précipiter, outre les sulfures les moins solubles, les sulfures ayant des produits de solubilité beaucoup plus élevés. Il apparaît donc clairement qu'on peut réaliser la séparation des cations en ajustant d'une manière convenable le pH de la solution au moment de la précipitation par S^{--}.

C'est sur ce principe qu'est fondée la séparation du IIIème groupe analytique des IVème et Vème groupes et sa précipitation dans l'analyse systématique. En laissant de côté pour l'instant le Vème groupe (sa séparation sera examinée au § 75), comparons ici les valeurs des produits de solubilité de quelques sulfures des cations des IIIème et IVème groupes analytiques:

	Troisième groupe	Quatrième groupe
Sulfures les plus solubles	$Ps_{MnS} = 1{,}4 \cdot 10^{-15}$	$Ps_{CdS} = 3{,}6 \cdot 10^{-29}$
Sulfures les moins solubles	$Ps_{ZnS} = 1{,}2 \cdot 10^{-23}$	$Ps_{CuS} = 8{,}5 \cdot 10^{-45}$

On voit donc que les *sulfures des cations du quatrième groupe sont beaucoup moins solubles que ceux du troisième groupe et qu'ils peuvent donc précipiter à des valeurs du* pH *plus faibles, c'est-à-dire dans des solutions plus acides.*

Passons des conclusions qualitatives au calcul du pH nécessaire pour obtenir la séparation des groupes considérés entre eux et d'avec les cations des Ier et IIème groupes.

Calculons d'abord pour quel pH on atteint la précipitation complète des sulfures des cations du IIème groupe. Il suffit pour cela de connaître le pH nécessaire à la précipitation totale de CdS, puisque s'il précipite assez complètement, tous les autres sulfures des cations du IVème groupe, qui sont moins solubles que lui, doivent être précipités encore plus totalement à ce pH. Si on effectue la précipitation en faisant passer du sulfure d'hydrogène gazeux à travers la solution, la concentration de H_2S égale sa solubilité et elle est d'environ $1 \cdot 10^{-1}$ M à la température ambiante.

Par conséquent, l'équation (1) nous donne:

$$[H^+]^2 \cdot [S^{--}] = 6{,}8 \cdot 10^{-23} \cdot [H_2S] = 6{,}8 \cdot 10^{-24} \qquad (3)$$

Si nous résolvons l'équation (3) par rapport à $[H^+]$, nous aurons :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6{,}8 \cdot 10^{-24}}{[S^{--}]}} \qquad (4)$$

D'autre part, si on considère comme plus haut que la précipitation est complète dans le cas où la concentration de l'ion à précipiter Cd^{++} dans la solution s'abaisse à 10^{-6} ion-g/l, on peut écrire :

$$[S^{--}] = \frac{Ps_{CdS}}{[Cd^{++}]} = \frac{3{,}6 \cdot 10^{-29}}{10^{-6}} = 3{,}6 \cdot 10^{-23} \text{ ion-g/l}$$

Si nous portons la valeur obtenue pour $[S^{--}]$ dans l'équation (4), nous obtenons :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6{,}8 \cdot 10^{-24}}{3{,}6 \cdot 10^{-23}}} = 0{,}44 \text{ ion-g/l}$$

La valeur trouvée pour $[H^+]$ correspond à la valeur suivante du pH :

$$pH = \log 0{,}44 = -\bar{1}{,}64 = 1 - 0{,}64 = 0{,}36$$

Ainsi, la précipitation complète de Cd^{++} et donc de tous les autres cations du quatrième groupe est atteinte à pH $\geqslant$ 0,36. Comme la réaction avec H_2S libère des ions H^+ qui abaissent progressivement le pH de la solution, on commence la précipitation à un pH un peu plus élevé, à savoir pH = 0,5, ce qui correspond à $[H^+]$ = = 0,3 ion-g/l.

Dans ces conditions, tous les cations du troisième groupe restent en solution, ce dont le calcul ci-après permet facilement de s'assurer.

La concentration des ions Zn^{++} dans la solution est égale à

$$[Zn^{++}] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ ion-g/l}$$

et la concentration des ions S^{--} pour $[H^+] = 0{,}3$ ion-g/l est

$$[S^{--}] = \frac{6{,}8 \cdot 10^{-24}}{0{,}3^2} = 8 \cdot 10^{-23} \text{ ion-g/l}$$

Le produit ionique est donc :

$$[Zn^{++}] \cdot [S^{--}] = 10^{-1} \cdot 8 \cdot 10^{-23} = 8 \cdot 10^{-24}$$

Comme la valeur obtenue est inférieure au Ps_{SnS} $(1{,}2 \cdot 10^{-23})$, ZnS et tous les autres sulfures du IIIème groupe (qui sont plus solubles que lui) ne sont pas précipités par le sulfure d'hydrogène à pH 0,5. Naturellement, les cations du Ier et du IIème groupe analytique, dont les sulfures sont solubles dans l'eau, ne précipitent pas non plus. Ainsi, *à* pH 0,5, les *cations du IVème groupe analytique peuvent être séparés des cations des IIIème, IIème et Ier groupes par action de* H_2S.

On précipite ensuite les sulfures des cations du IIIème groupe du filtrat obtenu après séparation des cations du IVème groupe.

Calculons à quel pH il faut effectuer cette opération. On peut précipiter les cations du IIIème groupe soit par action de H_2S, soit par celle de $(NH_4)_2S$. Dans le premier cas, le calcul se fait de la même façon que pour la précipitation des sulfures des cations du IVème groupe. Seulement ici, il faut partir du produit de solubilité du plus soluble des sulfures des cations du IIIème groupe, le sulfure de manganèse ($Ps = 1{,}4 \cdot 10^{-15}$). Si nous considérons que la précipitation des cations du IIIème groupe est complète à condition que la concentration des ions Mn^{++} s'abaisse à 10^{-6} ion-g/l, nous trouvons la valeur exigée pour la concentration des ions S^{--}:

$$[S^{--}] = \frac{Ps_{MnS}}{[Mn^{++}]} = \frac{1{,}4 \cdot 10^{-15}}{10^{-6}} = 1{,}4 \cdot 10^{-9} \text{ ion-g/l}$$

En utilisant l'équation (4), il vient:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6{,}8 \cdot 10^{-24}}{[S^{--}]}} = \sqrt{\frac{6{,}8 \cdot 10^{-24}}{1{,}4 \cdot 10^{-9}}} = 7 \cdot 10^{-8} \text{ ion-g/l}$$

Donc:

$$pH = -\log 7 \cdot 10^{-8} = -(0{,}8 - 8) = 7{,}2$$

Ainsi, la précipitation complète des cations du IIIème groupe par le sulfure d'hydrogène est atteinte dès que le milieu est pratiquement neutre (pH 7,2). Mais on ne peut en déduire qu'il est possible de précipiter les cations du IIIème groupe en faisant passer le sulfure d'hydrogène à travers une solution ne contenant pas d'acide libre. Il ne faut pas oublier, en effet, que les solutions de sels du IIIème groupe ont, sans acidification, une réaction acide par suite de leur hydrolyse.

De plus, le sulfure d'hydrogène lui-même, qui est un acide, abaisse le pH de l'eau à peu près à pH 4, en s'y dissolvant. Aussi, à la différence des sulfures du IVème groupe, ceux du IIIème groupe ne précipitent pas quand on fait passer du sulfure d'hydrogène à travers la solution étudiée. Si parfois (dans le cas de ZnS), il se forme un précipité, la précipitation est incomplète du fait de l'accumulation des ions H^+ dans la solution:

$$Zn^{++} + H_2S \rightleftarrows ZnS\downarrow + 2H^+$$

Ainsi, pour obtenir la précipitation intégrale de tous les cations du IIIème groupe par action de H_2S, *il faut préalablement mettre dans la solution un mélange tampon maintenant pratiquement constant un* pH *égal ou supérieur à* 7,2. Parmi des mélanges tampons habituellement employés dans la pratique (p. 82), seul convient dans ce cas le mélange ammoniacal de pH $\approx$ 8-9.

A la place de H_2S, *on utilise plus fréquemment pour la précipitation des cations du IIIème groupe une solution de sulfure d'ammonium* $(NH_4)_2S$ *qui est donc le réactif général de ce groupe.*

Comme lors de la séparation des cations du IIème groupe (§ 33), la question de la valeur du pH nécessaire à la précipitation des cations du IIIème groupe par le sulfure d'ammonium est pour une grande part résolue d'avance, parce qu'en solution aqueuse, $(NH_4)_2S$ est pratiquement entièrement hydrolysé selon l'équation * :

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftarrows NH_4HS + NH_4OH$$

Par conséquent, la solution de $(NH_4)_2S$ représente en fait un mélange équimoléculaire d'ammoniaque et d'un sel d'ammonium (NH_4HS), c'est-à-dire que, comme les solutions de $(NH_4)_2CO_3$, elle est elle-même un tampon ammoniacal de pH 9,25. Examinons à quel point la précipitation des cations du IIIème groupe est complète pour un tel pH. Ce pH correspond à une concentration des ions H^+ égale à $5{,}6 \cdot 10^{-10}$ ion-g/l. Si l'excès de $(NH_4)_2S$ dans la solution est 0,1 M et du fait que ce sel se transforme pratiquement entièrement en NH_4HS par suite de l'hydrolyse, on peut alors écrire :

$$[HS^-] = 0{,}1 \text{ ion-g/l}$$

Si nous portons les valeurs de $[H^+]$ et de $[HS^-]$ dans l'équation donnant K_2 de l'acide sulfhydrique, nous obtenons :

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [S^{--}]}{[HS^-]} = \frac{5{,}6 \cdot 10^{-10} \cdot [S^{--}]}{10^{-1}} = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$$

d'où

$$[S^{--}] = 2{,}2 \cdot 10^{-7} \text{ ion-g/l}$$

Cherchons maintenant la concentration des ions Mn^{++} restant dans la solution à la fin de précipitation :

$$[Mn^{++}] = \frac{Ps_{MnS}}{[S^{--}]} = \frac{1{,}4 \cdot 10^{-15}}{2{,}2 \cdot 10^{-7}} = 1{,}2 \cdot 10^{-8} \text{ ion-g/l}$$

Ainsi, la précipitation de Mn^{++} est pratiquement totale. Tous les autres sulfures des cations du IIIème groupe, dans la mesure où leur produit de solubilité est plus faible que celui de MnS, doivent précipiter à ce pH encore plus complètement **. Nous voyons donc que la *séparation des IIIème et IVème groupes analytiques, ainsi que la séparation du IIIème groupe des Ier et IIème groupes, est fondée sur les différences entre les produits de solubilité des sulfures formés par les cations de ces groupes et est obtenue en ajustant correctement le* pH *de la solution.*

---

* V. p. 226, exemple 1, une explication mathématique plus développée de ce fait.

** V. plus en détail la question des conditions de précipitation des cations du IIIème groupe par son réactif général au § 52.

§ 40. Action des acides sur les sulfures

Ces mêmes différences entre les produits de solubilité des sulfures des cations des troisième et quatrième groupes sont également à la base de leur comportement différent vis-à-vis des acides qui revêt une grande importance pour l'analyse.

On a indiqué au § 28 que pour dissoudre un précipité quel qu'il soit, il faut fixer un des ions qu'il cède à la solution. Pour un sel se trouvant dans le précipité, cette fixation d'ions s'obtient par action d'un acide dont les ions hydrogène s'unissent avec les anions du sel pour former un acide faible, c'est-à-dire peu dissocié.

Si on exprime la formule du sel d'acide faible par MeA et la formule de l'acide qui dissout le précipité par HX, les processus qui se déroulent lors de la dissolution du sel peuvent être représentés par le schéma :

$$\begin{array}{lll} \text{Précipité} & \text{Solution} & \\ \mathrm{MeA} \rightleftarrows & \mathrm{Me^+} & + \mathrm{A^-} \\ & & + \\ \mathrm{HX} \rightleftarrows & \mathrm{X^-} & + \mathrm{H^+} \\ & & \downarrow\uparrow \\ & & \mathrm{HA} \end{array}$$

L'acide faible HA formé dans la réaction se dissocie, bien que très faiblement, en cédant à la solution les anions A^- par suite de la fixation desquels se produit la dissolution du précipité. Aussi ce processus est-il réversible et finit par conduire à un équilibre. Celui-ci s'établit évidemment quand la concentration des anions $[A^-]$ satisfait aux deux équations

$$[Me^+]\cdot[A^-] = Ps_{MeA} \tag{1}$$

$$\frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = K_{HA} \tag{2}$$

Si on tire de l'équation (1) la valeur de $[A^-]$ et si on la porte dans l'équation (2), on obtient :

$$[Me^+]\cdot[HA] = \frac{[H^+]\cdot Ps_{MeA}}{K_{HA}} \tag{3}$$

Mais la réaction ionique

$$\mathrm{MeA} + \mathrm{H^+} \rightleftarrows \mathrm{Me^+} + \mathrm{HA}$$

montre que le passage en solution d'une mole de précipité de MeA s'accompagne de l'apparition dans ce dernier d'un ion-gramme de Me^+ et d'une mole de HA. Par conséquent, si on désigne la solubilité du précipité dans l'acide (en moles par litre) par P, on peut écrire :

$$P = [Me^+] = [HA]$$

En tenant compte de cela, l'équation (3) nous donne :

$$P = \sqrt{\frac{[H^+] \cdot Ps_{MeA}}{K_{HA}}} \qquad (4)$$

Il résulte de l'équation (4) que la *solubilité du précipité d'un sel peu soluble dans les acides doit être d'autant plus élevée : a) que le produit de solubilité du précipité est grand ; b) que la constante de dissociation de l'acide faible* HA *formé est petite ; c) que la concentration des ions* H^+ *dans la solution est forte (c'est-à-dire que le* pH *de la solution est plus faible).*

Ces lois sont applicables à tous les sels peu solubles, en particulier aux sulfures. Si on fait agir un même acide, de concentration égale, sur les sulfures des cations des troisième et quatrième groupes, le produit de la réaction sera le même composé peu dissocié (H_2S). Quant à la différence de comportement des sulfures considérés, elle ne peut s'expliquer que par les différences entre leurs produits de solubilité. Comme les produits de solubilité des sulfures des cations du IVème groupe (§ 39) sont beaucoup plus faibles que ceux des sulfures des cations du IIIème groupe, il faut s'attendre à ce que les premiers se dissolvent beaucoup plus difficilement dans les acides. En effet, *alors que les sulfures des cations du IIIème groupe se dissolvent bien dans les acides dilués* (HCl *et* H_2SO_4), *ceux des cations du IVème groupe y sont pratiquement insolubles.* Les sulfures des cations du IVème groupe cèdent évidemment à la solution si peu d'ions S^{--} que l'équilibre s'établit dès la formation de quantités extrêmement petites de H_2S, c'est-à-dire pour la dissolution d'une quantité insignifiante de sulfure. Par contre, dans le cas des sulfures des cations du IIIème groupe, dont les produits de solubilité sont incomparablement plus grands, le processus de formation de H_2S va plus loin, en sorte que s'il y a une quantité suffisante d'acide, le précipité est dissous tout entier, ce qui est favorisé par élimination de H_2S à l'état gazeux. Le calcul confirme entièrement la justesse de ce fait.

Le calcul de la solubilité des sulfures dans les acides se complique parce que la dissociation de l'acide sulfhydrique se fait par stades successifs. Le processus inverse de fixation des ions S^{--} par les ions H^+ qui se produit lors de la dissolution des sulfures dans les acides a également un caractère graduel : il se forme d'abord les ions HS^- qui fixent l'ion H^+ et se transforment partiellement en molécules non dissociées de H_2S. Si on tient compte de la formation des deux produits de la réaction (c'est-à-dire HS^- et H_2S), on obtient, pour calculer la solubilité du sulfure dans l'acide, une équation du quatrième degré dont la solution est difficile *. L'analyse mathématique de ce fait montre cependant

* Nous négligeons ici la volatilité de H_2S, ce qui est admissible à condition que la concentration de l'acide soit telle que la solution soit, lorsque l'équilibre s'établit, non saturée par rapport à H_2S (c'est-à-dire s'il se forme moins de 0,1 mole/l de ce sel).

que si le produit de solubilité est faible et si K_1 d'un acide faible correspondant est beaucoup plus grand que K_2 (comme dans le cas considéré), on peut admettre sans erreur notable que tous les ions HS^- se transforment pratiquement en H_2S, c'est-à-dire que la réaction se déroule selon l'équation

$$MeS + 2H^+ \rightleftarrows Me^{++} + H_2S$$

Dans l'hypothèse considérée, on peut calculer la solubilité du sulfure d'après l'équation

$$\frac{[H^+]^2 \cdot [S^{--}]}{[H_2S]} = K_{H_2S}$$

ou

$$[H_2S] = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{--}]}{K_{H_2S}} \qquad (5)$$

où

$$K_{H_2S} = K_1 \cdot K_2 = 6{,}8 \cdot 10^{-23} \qquad \text{(v. § 39)}$$

Mais la concentration des anions S^{--} est liée à celle des cations Me^{++} par l'équation

$$[Me^{++}] \cdot [S^{--}] = Ps_{MeS}$$

Si nous tirons de cette équation la valeur de S^{--} et si nous la portons dans l'équation (5), nous obtenons :

$$[Me^{++}] \cdot [H_2S] = \frac{[H^+]^2 \cdot Ps_{MeS}}{K_{H_2S}} \qquad (6)$$

L'équation de la réaction

$$MeS + 2H^+ = Me^{++} + H_2S$$

montre que pour dissoudre chaque mole de précipité de MeS, il faut dépenser 2 ion-g de H^+ (c'est-à-dire deux moles d'un acide fort du type HCl). La dissolution s'accompagne de la formation d'un ion-gramme de Me^{++} et d'une mole de H_2S. Par conséquent, si on désigne par c la concentration initiale de l'acide servant de solvant, on peut écrire :

$$P = [Me^{++}] = [H_2S] \text{ et } [H^+] = c - 2P$$

Si nous portons les valeurs de $[Me^{++}]$, $[H_2S]$ et $[H^+]$ dans l'équation (6), nous obtenons :

$$P^2 = (c - 2P)^2 \cdot \frac{Ps_{MeS}}{K_{H_2S}}$$

Si on extrait la racine carrée des deux membres d l'équation et si on résout l'équation par rapport à P, on trouve :

$$P = \frac{c\sqrt{\dfrac{Ps_{MeS}}{K_{H_2S}}}}{2\sqrt{\dfrac{Ps_{MeS}}{K_{H_2S}}} + 1}$$

En divisant le numérateur et le dénominateur de la fraction du deuxième membre de cette équation par $\sqrt{\frac{Ps_{MeS}}{K_{H_2S}}}$, on obtient finalement :

$$P = \frac{c}{2 + \sqrt{\frac{K_{H_2S}}{Ps_{MeS}}}} \qquad (7)$$

On peut tirer de l'équation (7) les conclusions suivantes.

1. Si le Ps_{MeS} est grand par rapport à K_{H_2S} (comme c'est le cas des sulfures des cations du IIIème groupe), la grandeur qui se trouve sous le radical est faible. Dans ce cas la solubilité du sulfure s'approche de la valeur maximale correspondant à l'équation de la réaction *, c'est-à-dire de $c/2$.

2. Si, au contraire, Ps_{MeS} est faible par rapport à K_{H_2S} (comme c'est le cas des sulfures des cations du IVème groupe), le dénominateur de la fraction du deuxième membre de l'équation est grand et P est une grandeur minimale.

Le *Tableau 13* qui donne les résultats des calculs faits à l'aide de l'équation (7) illustre ce qui vient d'être dit.

Tableau 13

Solubilité de quelques sulfures dans une solution 0,1 N de HCl calculée d'après l'équation (7)

Formule	Produit de solubilité *	Solubilité du sulfure P	
		mole/l	% de la solubilité maximale possible ($c/2$)
MnS	$1,4 \cdot 10^{-15}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	100,0
FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	99,3
ZnS	$1,2 \cdot 10^{-23}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	45,7
NiS_α	$3,0 \cdot 10^{-21}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	93,0
NiS_γ	$2,0 \cdot 10^{-26}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,3
CoS_α	$7,0 \cdot 10^{-23}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	67,0
CoS_β	$2,0 \cdot 10^{-27}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	1,1
CdS	$3,6 \cdot 10^{-29}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,14
PbS	$1,1 \cdot 10^{-29}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,1
CuS	$8,5 \cdot 10^{-45}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$

* Pour les sulfures de nickel et de cobalt, on a donné les valeurs de P et Ps pour les formes les plus solubles (NiS_α et CoS_α) comme pour les formes les moins solubles (NiS_γ et CoS_β). Voir les détails p. 575.

Le *Tableau 13* montre que, malgré le caractère approché de l'équation (7), les résultats calculés concordent *qualitativement* avec les données expérimentales. Le *Tableau 13* illustre bien l'influence du produit de solubilité du sulfure sur sa solubilité dans HCl.

* Etant donné que pour dissoudre 1 mole de MeS il faut dépenser 2 moles de HCl, dans le cas où ce dernier est utilisé à 100 % dans la réaction, c moles d'acide feront passer en solution $c/2$ moles de sulfure.

Si on part pour calculer la solubilité d'un sulfure dans un acide non pas de la concentration initiale de l'acide, mais de la concentration des ions H^+ au moment de l'équilibre, on obtient pour P l'équation suivante, établie par A. Babko:

$$P = \sqrt{Ps_{MeA} \cdot \left(\frac{[H^+]}{K_1} + 1 + \frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2}\right)} \qquad (8)$$

On tient compte en déduisant cette équation du caractère progressif de la fixation des ions S^{--} par les ions H^+. Mais cette équation n'est pas exacte non plus, car on n'a pas pris en considération les coefficients d'activité des ions. En outre, son utilisation est rendue difficile par le fait que la concentration d'équilibre des ions H^+ est souvent aussi inconnue que la solubilité cherchée du sulfure.

Un comportement analogue à celui qui vient d'être étudié est caractéristique non seulement des sulfures, mais aussi d'autres électrolytes peu solubles. Par exemple, on a indiqué au § 28 que les hydroxydes de magnésium ($Ps = 5 \cdot 10^{-12}$), de manganèse ($Ps = 4 \cdot 10^{-14}$), de fer divalent ($Ps = 4{,}8 \cdot 10^{-16}$) sont bien solubles dans les sels ammoniacaux par suite de la formation de NH_4OH, base faible. $Fe(OH)_3$ ($Ps = 3{,}8 \cdot 10^{-38}$), de même que les hydroxydes d'aluminium et de chrome, dont les produits de solubilité sont extrêmement faibles, ne se dissolvent pas dans les sels ammoniacaux. On utilise ce fait dans l'analyse pour séparer les cations du IIIème groupe en deux sous-groupes.

Cependant, si on fait agir sur les hydroxydes, à la place du sel d'ammonium, un acide quelconque, la dissolution se produira facilement, puisqu'il se forme dans la réaction H_2O qui est dissociée à un degré beaucoup moindre que NH_4OH. Dans ce cas, c'est évidemment la différence entre les constantes de dissociation des produits de la réaction qui se fait sentir.

On observe également des différences de comportement des sulfures vis-à-vis de différents solvants. Ainsi, les sulfures des cations du IVème groupe sont insolubles dans HCl, mais se dissolvent facilement si on les chauffe avec HNO_3 qui oxyde les ions S^{--} selon l'équation

$$3S^{--} + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftarrows 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

La constante d'équilibre de cette réaction est extrêmement faible. Aussi l'oxydation des ions S^{--} se produit-elle même à des concentrations de ces ions auxquelles on n'observe plus de fixation des ions S^{--} par les ions H^+. La cause des différences de comportement des sulfures des cations du IVème groupe vis-à-vis de HCl et de HNO_3 réside donc dans la différence des constantes d'équilibre des réactions à la suite desquelles l'ion S^{--} est éliminé de la solution.

Nous avons déjà observé l'influence de la concentration des ions H^+ sur la solubilité des précipités dans les acides. Nous avons

vu par exemple que les précipités de $KHC_4H_4O_6$, de $BaCrO_4$ et de CaC_2O_4 qui se dissolvent bien dans les acides forts (minéraux) sont pratiquement insolubles dans un acide faible (acétique) qui crée une concentration beaucoup moindre en ions H^+. Nous rencontrerons par la suite des phénomènes analogues.

Il faut noter que l'action de ce facteur ne se manifeste pratiquement que lorsque le produit de solubilité du précipité est relativement faible ou que la valeur de K_{HA} est élevée. C'est ainsi que, à la différence de $BaCrO_4$ ($Ps = 2,4 \cdot 10^{-10}$), $SrCrO_4$ ($Ps = 3,6 \cdot 10^{-5}$) se dissout non seulement dans les acides forts mais aussi dans l'acide acétique. De la même façon, bien que leurs produits de solubilité aient des valeurs voisines, l'oxalate de calcium CaC_2O_4 est insoluble dans l'acide acétique et le carbonate de calcium $CaCO_3$ s'y dissout bien du fait que les constantes de dissociation de l'acide carbonique sont beaucoup plus faibles que celles de l'acide oxalique.

§ 41. Systèmes colloïdaux

Pour terminer l'étude du processus de précipitation, il nous faut nous arrêter sur un phénomène qui a lieu souvent lorsqu'on effectue cette opération essentielle en analyse : il s'agit de la formation de solutions colloïdales. Du fait de la formation de telles solutions, certaines substances peu solubles (les sulfures des cations du troisième groupe analytique par exemple) ne peuvent être séparées de la solution par filtrage. Ainsi, le but de toute l'opération, la séparation des ions, n'est-il pas atteint.

Pour éviter cet inconvénient, il faut prendre certaines mesures : empêcher la formation de solutions colloïdales ou les détruire au cas où elles se seraient formées. Pour mieux comprendre l'importance de ces mesures, rappelons ce que sont les solutions colloïdales et quelles sont leurs propriétés les plus caractéristiques (au point de vue de la chimie analytique).

Si on répartit régulièrement une substance au sein d'une autre sous forme de très petites particules, on obtient ce qu'on appelle *système dispersé*. L'ensemble de particules fines s'appelle *phase dispersée* et la substance qui les entoure s'appelle *milieu de dispersion*. Les divers systèmes dispersés se distinguent entre eux par leur *degré de dispersion*, c'est-à-dire par les dimensions de leurs particules. Plus ces particules sont ténues, plus le degré de dispersion est élevé, et inversement. Si les dimensions des particules de la phase dispersée dépassent 100 mμ, le système dispersé correspondant s'appelle *suspension* (dans le cas où les particules sont solides) et *émulsion* (dans le cas où les particules sont liquides). On peut considérer comme une suspension l'eau contenant des particules d'argile et comme une émulsion le lait dans lequel sont dispersées de fines particules de graisse.

Si les dimensions des particules sont comprises entre 100 mμ et 1 mμ, les systèmes dispersés correspondants s'appellent *solutions colloïdales ou sols* *, et si les dimensions des particules sont inférieures à 1 mμ, ils s'appellent *solutions vraies* ou simplement *solutions*.

Dans les solutions vraies, les particules dispersées se trouvent sous forme de molécules ou d'ions isolés des substances dissoutes. Elles sont si petites qu'on ne peut les voir au microscope, même au plus fort grossissement. Les solutions vraies paraissent donc homogènes. Par contre, les suspensions et les émulsions ainsi que les solutions colloïdales où les particules dispersées sont constituées d'un grand nombre de molécules ** sont caractérisées par une hétérogénéité plus ou moins facile à distinguer. Par exemple, l'hétérogénéité des suspensions et des émulsions se manifeste surtout par le fait qu'elles sont troubles. Elle est encore plus nette si on observe les suspensions et les émulsions au microscope, qui permet de distinguer des particules dispersées isolées.

Les particules des solutions colloïdales (dont les dimensions sont inférieures à celles des particules des suspensions et des émulsions) ne sont pas visibles au microscope ordinaire. Mais on peut dans la majorité des cas les observer à l'*ultramicroscope*. Dans l'ultramicroscope, l'objet n'est pas éclairé par en dessous comme dans le microscope usuel, mais latéralement, en sorte que les rayons lumineux ne parviennent pas directement à l'œil de l'observateur, et le champ d'observation lui paraît obscur. Quand on examine les solutions colloïdales à l'ultramicroscope, les particules dispersées diffusent les rayons lumineux qui tombent sur elles et deviennent alors visibles. Elles se présentent à l'observateur sous l'aspect de petits points lumineux constamment agités d'un mouvement désordonné (mouvement brownien).

Les particules des solutions colloïdales passent facilement à travers les pores des filtres ordinaires en papier, en grès ou en porcelaine (qui retiennent les particules plus grosses des suspensions et émulsions). On ne peut donc séparer avec ces filtres la phase dispersée des solutions colloïdales du milieu de dispersion. Mais on connaît des membranes aux pores si petits que même les particules dispersées des solutions colloïdales n'y pénètrent pas. Ces membranes

---

* Il n'est pas tout à fait exact d'appeler les systèmes dispersés considérés des solutions colloïdales. En effet, on ne considère actuellement comme des solutions que des systèmes dispersés thermodynamiquement stables, alors que les sols, comme nous le verrons, sont des systèmes plus ou moins instables. L'appellation en question étant encore la plus employée, nous continuerons de l'employer concurremment avec le terme de « sol ».

** Les molécules des composés macromoléculaires (protides, amidon, etc.) sont si grosses que les solutions de ceux-ci possèdent toutes les propriétés des systèmes colloïdaux. Dans ces cas, les particules colloïdales représentent donc des molécules isolées des composés macromoléculaires.

sont faites de collodion, de parchemin ou de celluloïd. En même temps, les particules encore plus fines (molécules ou ions) des substances dissoutes en solution vraie peuvent traverser ces membranes.

On peut obtenir des solutions colloïdales en pulvérisant des particules plus grosses jusqu'aux dimensions colloïdales par un procédé quelconque, par exemple à l'aide de broyeurs colloïdaux.

Au lieu de ces méthodes (*méthodes de dispersion*), on peut utiliser les *méthodes de condensation* en obtenant les particules colloïdales par soudure de molécules ou d'ions de telle ou telle substance. Un processus de ce genre peut se produire dans les réactions chimiques au cours desquelles se forment des composés peu solubles. Si on choisit les conditions de l'expérience de façon à ce que le grossissement des particules s'arrête quand elles atteignent les dimensions indiquées ci-dessus (1 à 100 mμ), on n'obtient pas un précipité, mais une solution colloïdale *.

On croyait autrefois que la faculté à former des solutions colloïdales ne caractérisait que certaines substances appelées pour cette raison colloïdes par opposition aux substances incapables de donner de telles solutions dénommées cristalloïdes. Mais on a prouvé par la suite que dans des conditions convenables, même le sel de cuisine NaCl, cristalloïde typique, peut former des solutions colloïdales. Ainsi, il faut maintenant parler non pas de colloïdes et de cristalloïdes comme classes déterminées de substances, mais d'état particulier de la matière : colloïdal ou cristallisé.

Une solution colloïdale n'est stable que dans le cas où ses particules dispersées ne se réunissent pas entre elles pour former des agrégats plus importants qui se déposent rapidement au fond du récipient sous l'action de la pesanteur. Or, il existe dans les solutions colloïdales des forces qui tendent à réaliser ce grossissement des particules, telles sont par exemple les forces d'attraction moléculaire qui peuvent provoquer la cohésion des particules lorsque celles-ci s'entrechoquent. Les forces de tension superficielle du liquide agissent dans le même sens en tendant à diminuer le plus possible sa surface de contact avec les particules. La surface de ces dernières pour un volume global donné est d'autant plus petite que ces particules sont plus grosses.

Malgré tout ce qui vient d'être dit, les solutions colloïdales caractéristiques peuvent rester très longtemps sans déposer de précipité. On peut donc conclure à l'existence de causes qui empêchent la cohésion des particules colloïdales.

L'une de ces causes est que les particules sont dotées de charges électriques de même signe, sous leur action les particules se repous-

* L'une de ces conditions est, par exemple, la faible concentration dans la solution des substances qui réagissent.

sent mutuellement, ce qui empêche leur réunion en agrégats plus gros.

Il est facile de s'assurer de l'existence de ces charges en faisant passer un courant électrique à travers la solution colloïdale. Certaines particules colloïdales, par exemple celles des solutions colloïdales de métaux ou de sulfures métalliques, se dirigent alors vers l'anode, c'est-à-dire qu'elles sont chargées négativement. Par contre, d'autres particules, par exemple celles des solutions colloïdales d'hydroxydes métalliques, se déplacent vers la cathode, c'est-à-dire qu'elles sont chargées positivement.

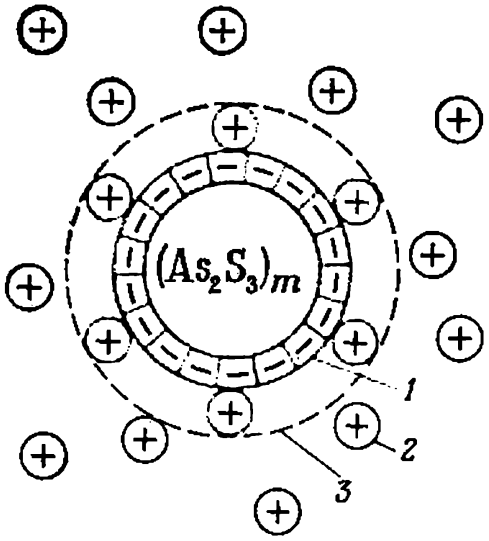


Fig. 25. Micelle de As_2S_3 :
1—ion HS^-; 2—ion H^+; 3—limite entre la particule et la couche diffuse d'ions de signe contraire

Les charges des particules colloïdales sont dues dans la majorité des cas à l'adsorption par elles de certains ions à partir de la solution, le plus souvent d'ions contenant un des éléments qui entrent dans la composition de ces particules. Ainsi, dans le cas où l'on obtient un sol de sulfure d'arsenic (III), par action de H_2S sur une solution d'arsénite (sel de l'acide arsénieux H_3AsO_3), il se forme des particules ayant une grande quantité (m) de molécules de As_2S_3 qui adsorbent une certaine quantité (n) d'anions HS^- de sulfure d'hydrogène présents dans la solution et se chargent donc négativement. Ces particules chargées négativement attirent une quantité correspondante (n) d'ions de charge contraire H^+. Une partie d'entre eux (x) reste dans la phase liquide au voisinage des particules en formant la « couche de diffusion », alors qu'une autre partie ($n - x$) est adsorbée par la surface de la particule et se déplace avec elle. Par conséquent, la structure d'une *micelle*, c'est-à-dire particule colloïdale chargée électriquement, de sulfure d'arsenic trivalent peut être représentée schématiquement avec les ions de charge contraire H^+ de la couche de diffusion qui les équilibrent électriquement par la formule

$$\underbrace{\overbrace{\{\underbrace{(As_2S_3)_m}_{\text{noyau}} nHS^-,\quad (n-x)\,H^+\}}^{\text{particule}}\, xH^+}_{\text{micelle}}$$

La structure de la micelle de As_2S_3 est également représentée fig. 25. De la même façon, les micelles de AgI, formées dans une

solution contenant un léger excès de KI, ont la structure suivante :

$$\{(AgI)_m nI^-,\ (n-x)\,K^+\}\,xK^+$$

Dans le cas où le même sol s'est formé en présence d'un excès de $AgNO_3$, ces micelles ont pour formule :

$$\{(AgI)_m nAg^+,\ (n-x)\,NO_3^-\}\,xNO_3^-$$

Dans les deux cas, le noyau de la micelle $(AgI)_m$ est identique par sa composition chimique et sa structure cristalline, mais la charge des particules diffère, car dans le premier cas elle provient de l'adsorption d'ions I^- et dans le deuxième de celle d'ions Ag^+ présents en excès dans la solution. Les substances dont les ions s'adsorbant donnent leur charge aux particules colloïdales et confèrent ainsi à la solution colloïdale sa stabilité s'appellent *stabilisateurs*. Dans les exemples étudiés, H_2S, KI et $AgNO_3$ étaient des stabilisateurs.

Il ressort clairement de tout ce qui a été dit qu'il est nécessaire, pour obtenir une solution colloïdale assez stable, d'avoir non seulement un degré de dispersion convenable des particules colloïdales, mais encore la présence d'un peptisant qui s'oppose à leur agglutination en agrégats plus gros.

Outre la présence de charges électriques portées par les particules, les solutions colloïdales doivent aussi leur stabilité d'agrégation à la *solvatation* (*hydratation*) des particules colloïdales, c'est-à-dire à l'adsorption par elles de molécules du solvant. Par suite de ce phénomène, les particules colloïdales s'entourent d'enveloppe de solvatation qui empêche les particules de se rapprocher assez les unes des autres pour s'agglutiner.

La tendance à la solvatation diffère beaucoup selon les colloïdes. On distingue à ce sujet les *colloïdes lyophiles* et les *colloïdes lyophobes* * (dans le cas particulier de l'eau, ces colloïdes sont appelés *hydrophiles* ou *hydrophobes*).

Alors que les colloïdes lyophiles ont une grande affinité pour le solvant et se solvatent très fortement, les colloïdes lyophobes ne manifestent par eux-mêmes aucune affinité tant soit peu notable envers le solvant. La solvatation des particules a cependant lieu dans ce cas aussi, mais beaucoup moins fortement. Elle est alors déterminée par la tendance des ions adsorbés par les particules

* Ces dénominations signifient respectivement « qui ont de l'affinité pour le solvant » et « qui ont de la répulsion pour le solvant ». Il faut noter que les termes « lyophile » et « lyophobe » ne sont pas tout à fait justes, puisque le signe caractéristique de lyophilie des particules dispersées, leur solvatation, s'observe aussi (bien qu'à un moindre degré) pour les colloïdes lyophobes. Dans ce cas, la formation d'enveloppes de solvatation est la conséquence de la solvatation non pas des particules elles-mêmes, mais des substances (des ions) adsorbées par les colloïdes.

à s'entourer d'enveloppes de solvatation, ce qui, à côté de l'existence d'une charge, est un facteur assurant une stabilité d'agrégation, même aux sols lyophobes.

Les colloïdes hydrophiles comprennent les solutions de protéines, de colle, d'amidon et de substances analogues. Les colloïdes hydrophobes comprennent les sols de métaux, de sulfures, de différents sels. Les sols d'hydroxydes métalliques occupent une position intermédiaire entre les deux classes indiquées.

Si on ajoute à un sol de colloïde hydrophobe une petite quantité d'un électrolyte quelconque, les particules colloïdales s'agrègent les unes aux autres et le degré de dispersion du colloïde s'abaisse. Ce processus, c'est-à-dire l'agrégation d'une substance, s'appelle *coagulation* ou *floculation*. Il peut aller assez loin, il se produit alors une *sédimentation*, c'est-à-dire le dépôt des agrégats formés au fond des récipients sous l'action de la pesanteur.

Le moyen le plus simple d'expliquer la coagulation est d'admettre que les particules colloïdales adsorbent les ions de charge contraire de l'électrolyte coagulant, par suite de quoi la charge de ces particules diminue tellement qu'il devient possible qu'elles s'unissent entre elles (ce qui est favorisé aussi par la destruction des enveloppes de solvatation qui se produit en même temps). Toutefois, le phénomène de coagulation est complexe et cette « théorie de l'adsorption » ne donne pas d'explication satisfaisante de toute la diversité des données expérimentales. On a également créé d'autres théories, plus complexes. (Elles sont étudiées en détail dans les cours de chimie des colloïdes.) D'ailleurs aucune d'entre elles n'est exhaustive. De ce fait et en prenant en considération la complexité de ces théories, on peut, pour un premier contact avec les solutions colloïdales (et pour simplifier), partir de la théorie de la coagulation fondée sur le processus d'adsorption.

En accord avec cette théorie, le *pouvoir coagulant des différents électrolytes croît rapidement avec la valence des ions de charge de signe contraire à celle des particules colloïdales.*

Ainsi, dans le cas du sol de As_2S_3, les *seuils de coagulation* (c'est-à-dire les concentrations minimales nécessaires à la coagulation du sol considéré) pour les ions Al^{+++}, Ba^{++} et K^+ sont dans le rapport 1 : 20 : 1000. Dans le cas du sol de $Fe(OH)_3$, dont les particules sont chargées positivement, c'est la valence de l'anion entrant dans la composition de l'électrolyte coagulant qui joue un rôle. C'est ainsi que l'action coagulante croît rapidement dans la série Cl^-, SO_4^{--}, $[Fe(CN)_6]^{---}$.

La coagulation peut aussi se produire dans les cas où des particules colloïdales dotées de charges de signe contraire se rencontrent dans la solution, par exemple lorsqu'on mélange un sol de $Fe(OH)_3$ et un sol de As_2S_3, et ainsi de suite.

Dans le cas des colloïdes lyophiles, le facteur de stabilité le plus important est la présence d'enveloppes de solvatation autour des particules. Pour déclencher la coagulation d'un sol de colloïde lyophile, il faut donc détruire ces enveloppes. Cela peut se faire en ajoutant des électrolytes, mais à des concentrations beaucoup plus grandes que pour les colloïdes lyophobes. En fortes concentrations, les ions de l'électrolyte s'hydratent et arrachent des molécules du solvant aux particules colloïdales, conférant ainsi à ces dernières les propriétés des particules des colloïdes lyophobes. Les électrolytes déchargeant les particules, on obtient la coagulation du colloïde qu'on appelle dans ce cas « *relargage* » d'électrolyte.

L'addition d'un colloïde lyophile à un sol de colloïde lyophobe augmente fortement la stabilité de ce dernier vis-à-vis de l'action des électrolytes. La nature de ce phénomène qu'on appelle *protection colloïdale* consiste dans l'adsorption du colloïde lyophile par les particules du colloïde lyophobe, par suite de quoi ces dernières s'entourent d'enveloppes de solvatation correspondantes.

Voici un exemple de protection colloïdale. Si on ajoute à une solution de $AgNO_3$ un *colloïde protecteur*, la gélatine, et qu'on fasse agir ensuite HCl, le précipité caillebotté de AgCl ne se produit pas. Il se forme un liquide trouble opalescent qui est constitué d'un sol de AgCl. Ce sol ne coagule pas, malgré l'addition d'un excès de HCl.

L'élévation de la température favorise aussi la coagulation des solutions colloïdales. L'adsorption des ions qui détermine la charge des particules diminue, et de plus, leur enveloppe de solvatation peut être détruite.

Les précipités qui se forment par coagulation s'appellent *gels*. Les gels provenant de colloïdes lyophiles prennent souvent l'aspect d'une gelée ; l'exemple le plus connu est la gélatine. Nous rencontrerons une telle gelée, celle de l'acide silicique, quand nous étudierons les réactions des anions.

On a indiqué plus haut que la formation des solutions colloïdales complique l'analyse, parce que les particules colloïdales traversent les pores du filtre, ce qui empêche de séparer la substance intéressée. Pour isoler les substances qui se trouvent à l'état colloïdal, il faut provoquer la coagulation des solutions colloïdales. Le rôle d'électrolyte coagulant est joué par le réactif précipitant que l'on met toujours en léger excès *. En outre, on ajoute pour obtenir la coagulation un électrolyte quelconque (en général un sel d'ammonium) et on fait bouillir la solution.

Pour que la coagulation puisse se produire, il ne doit pas y avoir de colloïde protecteur dans la solution étudiée. Aussi lors de l'ana-

* Un grand excès de précipitant est nuisible, car il peut provoquer un changement de charge des particules et leur passage en solution colloïdale.

lyse les composés organiques doivent-ils être éliminés, ce qui s'obtient en général en faisant bouillir la substance à analyser avec un mélange de HNO_3 et de H_2SO_4 concentrés. Les corps organiques sont ainsi oxydés.

Il peut aussi se former des solutions colloïdales lorsqu'on lave les précipités. Cela s'explique par le fait que l'électrolyte coagulant ajouté lors de la précipitation est progressivement éliminé du précipité par lavage. Par suite, les particules de précipité se chargent de nouveau et forment une solution colloïdale (phénomène de *peptisation*) qui passe facilement à travers le filtre. Pour éviter ce phénomène gênant, il faut laver certains précipités non pas avec de l'eau pure, mais avec une solution diluée d'un électrolyte (en général d'un sel d'ammonium quelconque). Les ions de celui-ci, adsorbés par le précipité, remplacent progressivement les ions enlevés par lavage, et la peptisation du précipité se trouve empêchée par là.

§ 42. Coprécipitation

Les précipités, en se formant, adsorbent à leur surface des ions étrangers, aussi bien homo-ions que hétéro-ions. Cette adsorption revêt des proportions particulièrement grandes quand elle est réalisée par des particules colloïdales possédant une surface très développée. L'analyste doit tenir compte du phénomène d'adsorption, surtout s'il recherche de petites quantités (« traces ») d'impuretés.

Dans les réactions de séparation, ces faibles quantités d'impuretés sont souvent entièrement entraînées avec le précipité et ne peuvent être identifiées dans la solution.

Lesquels des ions étrangers seront adsorbés par le précipité dépend, dans chaque cas considéré, pour une grande part des conditions de l'expérience.

L'expérience montre que les ions qui sont adsorbés préférentiellement sont ceux qui entrent dans la composition des particules colloïdales considérées qui acquièrent par là une charge électrique de signe correspondant. Ces particules électriquement chargées, en coagulant, entraînent avec elles dans le précipité des ions étrangers de signe contraire. Ainsi, si on précipite de l'hydroxyde de fer en milieu ammoniacal, les particules de $Fe(OH)_3$, en adsorbant des ions OH^-, prennent une charge négative et entraînent donc dans le précipité, quand elles coagulent, divers cations, par exemple Mg^{++}, Ca^{++}, Co^{++}, Mn^{++}, Ni^{++} et d'autres, ce dont il faut tenir compte lors de l'analyse des cations du IIIème groupe. Par contre, si on précipite l'hydroxyde de fer en milieu faiblement acide, les particules de $Fe(OH)_3$ prennent une charge positive en adsorbant des ions Fe^{+++}. Le précipité adsorbe donc différents anions contenus dans la solution (Cl^-, SO_4^{--}, etc.). Ce phénomène par lequel des substances étran-

gères qui, dans les conditions de l'expérience, ne sont pas précipitées elles-mêmes par le réactif employé, sont entraînées dans le précipité, s'appelle *coprécipitation*.

La coprécipitation peut résulter de l'adsorption de substances étrangères non seulement à la surface des particules du précipité, mais aussi dans les failles et les microcapillaires qui percent tout cristal réel *(adsorption interne)*. Le mécanisme de l'adsorption interne peut s'imaginer aisément : les ions adsorbés à la surface des cristaux du précipité en train de grossir et qui n'ont pas quitté à temps cette surface, se trouvent séparés de la solution par suite du dépôt de nouvelles couches de précipité.

La cause de la coprécipitation est très souvent la formation dans le précipité de *cristaux mixtes*, c'est-à-dire de cristaux qui sont formés de deux ou plusieurs substances cristallisant sous la même forme cristalline. Les corps capables de former des cristaux mixtes sont appelés *isomorphes*. Le type correspondant de coprécipitation s'appelle donc *coprécipitation isomorphe* par opposition à la *coprécipitation d'adsorption*.

Enfin, la coprécipitation peut être due à la formation des composés chimiques entre le précipité et les impuretés qui coprécipitent. Par exemple, la coprécipitation des ions Zn^{++} avec le manganèse lors de la précipitation de ce dernier sous forme d'acide manganeux * H_2MnO_3 résulte de la formation du sel zincique peu soluble de cet acide ($ZnMnO_3$). Toutefois, ce type de coprécipitation est rare. Le plus souvent, on rencontre la coprécipitation isomorphe ou la coprécipitation d'adsorption.

On distingue donc deux cas :

a) l'impureté coprécipitée se trouve à la surface des particules du précipité (adsorption superficielle);

b) l'impureté coprécipitée *est occluse*, c'est-à-dire captée à l'intérieur des particules du précipité (adsorption interne, formation des cristaux mixtes ou des composés chimiques).

Dans le premier cas, les ions adsorbés sont en équilibre dynamique avec les ions correspondants de la solution *(équilibre d'adsorption)*. Quand on lave le précipité, cet équilibre se détruit à chaque instant et les ions adsorbés passent progressivement de la surface du précipité en solution (*désorption*). Ainsi, *on peut débarrasser le précipité des impuretés adsorbées à sa surface par lavage. Par contre, le lavage ne permet pas d'éliminer les impuretés occluses*. Le retour de ces dernières dans la solution ne peut être obtenu que par la redissolution de tout le précipité.

Si certains ions coprécipitent fortement dans les réactions de séparation, il y a lieu de les rechercher autant que possible par les

* On écrit souvent ainsi : $MnO(OH)_2$.

réactions fractionnées avant séparation. On peut parfois réduire considérablement la coprécipitation en remplaçant certains ions par d'autres. Par exemple, si on a à précipiter les ions Ba^{++} par SO_4^{--} en présence d'ions Fe^{+++} qui coprécipitent fortement avec $BaSO_4$, il vaut mieux réduire préalablement ces ions en ions Fe^{++} qui coprécipitent beaucoup plus faiblement.

Un moyen très important et fréquemment utilisé, surtout en analyse quantitative, pour lutter contre la coprécipitation, est la *reprécipitation*. Expliquons par un exemple en quoi elle consiste. Si on précipite l'ion Ca^{++} sous forme de CaC_2O_4 en présence de Mg^{++}, un peu de MgC_2O_4 coprécipite également. Pour s'en débarrasser, on sépare le précipité de la solution, on le lave légèrement et on le dissout dans HCl. On obtient ainsi une solution contenant tout le Ca^{++} existant dans la solution initiale et une partie insignifiante de Mg^{++}. Si, après avoir neutralisé l'acide, on recommence la précipitation de CaC_2O_4 (autrement dit, si on le reprécipite), cette deuxième précipitation s'effectue en présence d'une concentration des ions Mg^{++} plusieurs fois inférieure à ce qu'elle était la première fois. Aussi le précipité de CaC_2O_4 est-il cette fois pratiquement exempt de MgC_2O_4.

Outre la coprécipitation, l'analyste rencontre un autre phénomène, la *postprécipitation*. Il consiste dans le passage d'impuretés de la solution dans le précipité pendant que celui-ci est au repos. Par exemple, quand on sépare les cations du IVème groupe de ceux du IIIème groupe par action du sulfure d'hydrogène en milieu acide, on obtient initialement un précipité ne contenant pas de sulfure de zinc. Mais si on sépare le précipité de la solution un certain temps après la précipitation, le précipité est souillé par ZnS, du fait de la postprécipitation de celui-ci à partir de la soluiton au repos.

La postprécipitation du sulfure de zinc a pour cause l'adsorption par les particules des sulfures du IVème groupe des ions S^{--} à partir de la solution. La concentration de ces ions à la surface des particules du précipité se trouve alors être supérieure à leur concentration dans la solution. Aussi la précipitation du sulfure de zinc à la surface des autres sulfures est-elle favorisée par leur présence.

Nous avons vu que la coprécipitation et la postprécipitation sont des obstacles sérieux dans beaucoup de séparations analytiques des ions. Pourtant, dans certains cas la coprécipitation peut jouer un rôle positif. Grâce à elle certains ions, présents dans la solution à l'état de traces, peuvent être concentrés, fait qu'on utilise souvent en analyse.

Ainsi, si la solution contient des traces d'ions Cu^{++}, ces traces ne précipitent pas par H_2S. Mais si on ajoute à la solution un peu de sel de mercure divalent, le précipité de HgS qui se forme par action du sulfure d'hydrogène entraîne avec lui les ions Cu^{++}. Lors de la calcination du précipité de HgS + CuS obtenu, le mercure est éliminé

(par suite de la décomposition de HgO formé en Hg et en O_2 qui sont volatilisés) et CuS se transforme en CuO. Après dissolution de l'oxyde de cuivre dans quelques gouttes de HCl, on obtient une solution dans laquelle il est facile d'identifier les ions Cu^{++}.

L'opération décrite ci-dessus s'appelle *précipitation avec entraîneur*. Dans l'exemple donné, le rôle d'entraîneur (de porteur) est joué par HgS, sur lequel se concentre l'ion recherché Cu^{++}, ce qui donne la possibilité de l'identifier en très faible quantité. La précipitation avec entraîneur est largement utilisée aussi bien en analyse qualitative qu'en analyse quantitative pour déterminer les traces de différentes impuretés, ce qui est d'une très grande importance pour une série de branches de l'industrie et de la science. On emploie actuellement un assez grand nombre d'entraîneurs différents, par exemple le dioxyde de manganèse, le calomel Hg_2Cl_2 et quelques autres sels, le soufre, etc.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

1. Comment les cations du IIIème et du IVème groupe se comportent-ils vis-à-vis de $(NH_4)_2S$ et de H_2S? Comment s'explique la différence de comportement envers les réactifs indiqués?

2. Pourquoi acidifie-t-on la solution par HCl lors de la séparation des cations du IIIème et du IVème groupe?

3. Etablir par le calcul s'il se forme un précipité de CdS quand on fait passer H_2S à travers une solution 0,001 M de $CdCl_2$ acidifiée par HCl à la concentration 0,5 N.

Réponse: il se forme un précipité.

4. Quelle doit être la concentration des ions H^+ dans la solution pour que, lors du passage du sulfure d'hydrogène à travers des solutions 0,1 M: a) de $FeSO_4$, b) de $ZnSO_4$, les sulfures correspondants ne précipitent pas?

Réponse: a) 0,0014 ion-g/l; b) 0,24 ion-g/l (ou davantage).

5. A la température ambiante, on sature de sulfure d'hydrogène: a) une solution 0,1 M de $CuSO_4$; b) une solution 0,1 M de $CuSO_4$ contenant également HCl à la concentration 1 N. La concentration de H_2S en solution saturée étant égale à 0,1 M, calculer dans les deux cas la concentration des ions Cu^{++} qui n'ont pas précipité.

Réponse: a) $5 \cdot 10^{-23}$ ion-g/l; b) $1{,}8 \cdot 10^{-21}$ ion-g/l.

6. On fait passer H_2S à travers une solution 1 M de chlorure de zinc, en maintenant pendant la précipitation la concentration des ions H^+ égale à 0,01 ion-g/l. Quel pourcentage de la quantité totale de zinc peut être précipité sous forme de ZnS dans ces conditions?

Réponse: 99,98 %.

7. On sature de gaz carbonique (à 20°): a) de l'eau pure; b) une solution 0,1 N de HCl. La concentration de la solution saturée de CO_2 à la température indiquée étant égale à $3{,}8 \cdot 10^{-2}$ M, calculer la concentration des ions CO_3^{--} dans la solution dans les deux cas. Comment la présence de HCl agit-elle dans ce cas sur la concentration des ions CO_3^{--}?

Réponse: a) $5{,}6 \cdot 10^{-11}$ ion-g/l; b) $9{,}2 \cdot 10^{-17}$ ion-g/l; abaisse la concentration de 600 000 fois.

8. Etablir par le calcul si $CaCO_3$ ($Ps = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$) et $PbCO_3$ ($Ps = 1{,}5 \times \times 10^{-13}$) précipitent si on fait passer CO_2 gazeux à travers des solutions 0,2 N d'acétates de ces métaux (voir le problème précédent).

Réponse: $CaCO_3$ ne précipite pas et $PbCO_3$ précipite (partiellement).

9. Quels facteurs agissent sur la solubilité des composés peu solubles dans les acides, les sels d'ammonium et les réactifs analogues?

10. Expliquer pourquoi: a) le sulfure de zinc se dissout dans H_2SO_4 et ne se dissout pas dans CH_3COOH ; b) à la différence de ZnS, les sulfures de manganèse et de fer (II) sont solubles dans les deux acides considérés; c) le sulfure de bismuth est insoluble non seulement dans l'acide acétique, mais dans l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique dilués; d) le sulfure de bismuth insoluble dans les acides indiqués se dissout par chauffage avec HNO_3; e) HgS est insoluble dans l'acide nitrique.

11. Expliquer pourquoi: a) $BaCrO_4$ est insoluble dans CH_3COOH alors que $SrCrO_4$ s'y dissout; b) les phosphates d'aluminium et de fer (III) sont insolubles dans CH_3COOH, alors que la majorité des autres phosphates peu solubles dans l'eau s'y dissolvent; c) l'hydroxyde de fer (II) est soluble tant dans les acides que dans les sels d'ammonium, alors que l'hydroxyde de fer (III) se dissout dans les acides et non pas dans les sels d'ammonium.

12. Qu'est-ce qu'un système dispersé? Enumérer les classes de systèmes dispersés connues en indiquant les dimensions des particules dispersées correspondantes.

13. Enumérer les propriétés des solutions colloïdales qui les distinguent des suspensions et émulsions, d'une part, et des solutions vraies, d'autre part.

14. Comment peut-on séparer les particules colloïdales des molécules ou des ions des substances dissoutes?

15. Pourquoi les particules dispersées des solutions colloïdales ne s'agglutinent-elles pas entre elles en agrégats plus gros? Que se produirait-il si ces agrégats se formaient?

16. Expliquer l'apparition de charges portées par les particules colloïdales.

17. En quoi consiste la différence entre colloïdes lyophiles et colloïdes lyophobes?

18. Qu'est-ce que la coagulation des solutions colloïdales? Quels facteurs sont-ils responsables de la coagulation des colloïdes lyophiles et lyophobes?

19. Comment empêcher la formation de solutions colloïdales lors de la précipitation?

20. Qu'est-ce que la peptisation? Comment empêcher la peptisation des précipités quand on les lave?

21. Qu'est-ce que la coprécipitation et pour quelles raisons se produit-elle?

22. On précipite l'hydroxyde ferrique par NH_4OH, à partir d'une solution contenant, outre les ions Fe^{+++}, les ions Al^{+++}. Peut-on appeler coprécipitation la précipitation de ces derniers sous forme de $Al(OH)_3$?

23. Qu'est-ce que la précipitation avec entraîneur? Donner un exemple.

24. Qu'est-ce que la postprécipitation?

§ 43. Hydrolyse des sels

L'*hydrolyse des sels* joue un rôle important en analyse. C'est ainsi que le pH des solutions de nombreux sels est déterminé par leur hydrolyse. Si on a à utiliser les sels en tant que précipitants, leur excès dans la solution détermine pour une grande part la valeur du pH et, par conséquent, le degré de précipitation. Nous avons rencontré des cas analogues en étudiant la précipitation des cations des IIème et IIIème groupes analytiques par leurs réactifs généraux (§§ 33 et 39). On observe souvent que l'hydrolyse des réactifs détermine également la formation de précipités d'hydroxydes tels que $Al(OH)_3$,

$Cr(OH)_3$, au lieu de tels ou tels sels peu solubles des métaux correspondants, par exemple, Al_2S_3, $Cr_2(CO_3)_3$. Tout ceci montre qu'il faut accorder beaucoup d'attention aux processus d'hydrolyse dans l'étude de la chimie analytique.

On appelle *hydrolyse l'interaction entre les ions du sel dissous et les ions* H^+ *et* OH^- *de l'eau.* On considère trois cas d'hydrolyse possibles.

1. *Hydrolyse des sels de bases fortes et d'acides faibles.* Lors de la dissolution dans l'eau de KCN, les ions K^+ et CN^- rencontrent les ions OH^- et H^+ de l'eau, ces derniers s'unissent aux ions CN^- pour former un acide extrêmement faible (peu dissocié), l'acide cyanhydrique HCN ($K = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$). Cela peut être représenté schématiquement de la façon suivante:

$$\begin{array}{l} KCN \longrightarrow K^+ + CN^- \\ \qquad\qquad\qquad\quad + \\ H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+ \\ \qquad\qquad\qquad\quad \uparrow\downarrow \\ \qquad\qquad\qquad\quad HCN \end{array}$$

Quant aux ions OH^- issus de l'eau, ils ne fixent pas les cations du sel, puisque la base (KOH) qui se forme par cette union est forte et, en tant que telle, se dissocie presque complètement en solution diluée.

Au fur et à mesure que les ions H^+ sont fixés, l'équilibre de dissociation de l'eau est constamment détruit, par suite de quoi de nouvelles quantités d'ions H^+ et OH^- apparaissent sans cesse dans la solution. Mais les ions H^+ vont encore s'unir aux ions CN^-, alors que les ions OH^- s'accumulent progressivement dans la solution. Leur accumulation doit, évidemment, inhiber progressivement la dissociation de l'eau et abaisser la concentration des ions H^+ dans la solution.

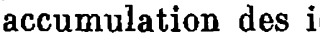
D'autre part, l'acide faible HCN formé dans la réaction peut, dans une certaine mesure, se dissocier. En se dissociant, il rend partiellement des ions H^+ et CN^- à la solution, et ceci en quantité d'autant plus grande qu'il s'accumule davantage de molécules de HCN dans la solution.

Il est clair qu'il s'établira finalement un équilibre pour lequel autant d'ions H^+ seront fixés sous forme de molécules de HCN par unité de temps qu'il en apparaîtra dans la solution du fait de la dissociation. Dans cet équilibre, la concentration en ions OH^- sera évidemment plus élevée que celle des ions H^+, et la solution de KCN doit donc avoir une réaction alcaline. Effectivement, l'expérience montre que le pH d'une solution 1 N de KCN est 11,6 environ.

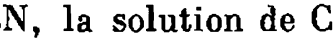
L'apparition de la réaction alcaline de la solution lors de l'hydrolyse de KCN sera particulièrement claire si on écrit l'équation correspondante sous sa forme ionique. A cet effet, on écrit d'abord l'équa-

tion moléculaire de la réaction, puis l'équation ionique, en tenant compte de ce que H_2O et HCN en tant qu'électrolytes faibles doivent être représentés sous forme de molécules et KCN et KOH sous forme d'ions.

Donc :



$$KCN + H_2O \rightleftarrows KOH + HCN$$



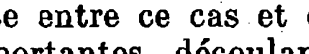
$$K^+ + CN^- + H_2O \rightleftarrows K^+ + OH^- + HCN$$

et finalement :

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HCN$$

Ces équations montrent que, dans le cas considéré, le processus d'hydrolyse s'accompagne de l'accumulation des ions OH^- dans la solution.

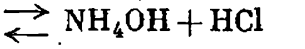
Comme dans le cas de KCN, la solution de CH_3COONa a une réaction alcaline, ainsi que le montre l'équation d'hydrolyse de ce sel :



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Malgré toute la ressemblance entre ce cas et celui de KCN, il existe aussi des différences importantes, découlant du fait que la constante de dissociation de CH_3COOH ($K = 1{,}86 \cdot 10^{-5}$) est beaucoup plus élevée que celle de HCN ($K = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$). Le processus de fixation des ions H^+ dans ce cas ne peut donc pas aller aussi loin que dans le cas de KCN. Par conséquent, à l'équilibre, une plus petite partie de CH_3COONa sera transformée en acide et base, c'est-à-dire que le *degré d'hydrolyse* * de ce sel sera plus faible. Du fait du moindre degré d'hydrolyse de CH_3COONa, sa solution normale a une réaction moins alcaline (pH 9,4) que celle de KCN (pH 11,6).

2. *Hydrolyse des sels de bases faibles et d'acides forts.* Dans les solutions aqueuses de ces sels, les ions OH^- de l'eau sont fixés, alors que les ions H^+ s'accumulent dans la solution. Par exemple :



$$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl$$

ou

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

Ainsi, du fait de l'hydrolyse, une solution de NH_4Cl doit avoir une réaction acide. Effectivement, le pH d'une solution normale de NH_4Cl est de 4,6.

Nous rencontrerons ce cas d'hydrolyse dans l'étude des cations du troisième groupe (les hydroxydes formés par les cations de ce groupe sont des bases très faibles). Aussi les *solutions de sels des ca-*

* La méthode de calcul du degré d'hydrolyse, fondée sur la loi d'action de masse, sera exposée au § 44.

tions du IIIème groupe formés par les acides forts ont-elles une réaction acide par suite de leur hydrolyse.

3. *Hydrolyse des sels de bases faibles et d'acides faibles.* Dans ce cas, les ions H^+ et OH^- de l'eau sont fixés les uns et les autres. Par exemple:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3COONH_4 & \longrightarrow & NH_4^+ & + & CH_3COO^- \\ & & + & & + \\ H_2O & \rightleftarrows & OH^- & + & H^+ \\ & & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ & & NH_4OH & & CH_3COOH \end{array}$$

Comme les constantes de dissociation de NH_4OH ($1{,}79 \cdot 10^{-5}$) et de CH_3COOH ($1{,}86 \cdot 10^{-5}$) sont voisines, la fixation des ions H^+ et OH^- doit se produire au même degré et la réaction de la solution reste donc pratiquement neutre (pH $\approx$ 7). Toutefois, il est facile de s'assurer que l'hydrolyse se produit bien, et même à un très haut degré (du fait que les deux processus et non plus un seul détruisent en même temps l'équilibre de dissociation d'eau). Il suffit pour cela de sentir une solution de CH_3COONH_4: elle sent à la fois l'acide acétique et l'ammoniaque.

Naturellement, la réaction des solutions de sels considérés n'est neutre que dans le cas où la base et l'acide formés par hydrolyse ont des constantes de dissociation voisines, c'est-à-dire ont des forces pratiquement égales. Aussi les solutions de sels qui, comme $(NH_4)_2S$ ou $(NH_4)_2CO_3$, dérivent des bases plus fortes que leurs acides, ont des réactions faiblement alcalines.

En ce qui concerne les sels d'acides forts et de bases fortes (NaCl, KNO_3), il ne se produit lors de leur dissolution ni fixation des ions H^+ ni des ions OH^- issus de l'eau, car il y aurait alors formation d'acide et de base forts, c'est-à-dire entièrement dissociés. Donc, l'*hydrolyse de ces sels ne se produit pas et la réaction de leur solution est la même que celle de l'eau pure* (c'est-à-dire pH=7).

Il découle de tout ce qui vient d'être dit que l'*hydrolyse est due à la destruction de l'équilibre de dissociation de l'eau par suite de la formation de composés peu dissociés. Si de tels composés ne peuvent se former, c'est-à-dire si l'acide et la base qui donnent naissance au sel sont forts, l'hydrolyse ne se produira pas. Par contre, plus l'acide ou la base sont faibles, plus fortement est détruit l'équilibre entre les molécules d'eau et ses ions, et plus le degré d'hydrolyse du sel est élevé (Tableau 14).*

Nous avons étudié jusqu'ici l'hydrolyse des sels de monoacides pour laquelle les produits de la réaction sont un acide et une base libres.

L'hydrolyse des sels de di et polyacides est compliquée du fait que, *conformément à la dissociation par stades successifs, le processus*

Tableau 14

Hydrolyse des sels

Base formant le sel	Acide formant le sel	Hydrolyse	Réaction de la solution
Forte	Faible	Se produit	Alcaline (pH > 7)
Faible	Fort	Se produit	Acide (pH < 7)
Faible	Faible	Se produit à un degré très élevé	Plus ou moins proche de la neutralité (pH ≈ 7); dépend de la force relative de l'acide et de la base
Forte	Fort	Ne se produit pas	Neutre (pH ≈ 7) *

* La réaction de la solution est déterminée par le pH de l'eau utilisée pour sa préparation.

d'hydrolyse se déroule aussi par étapes. Par exemple, l'hydrolyse de Na_2CO_3 peut être représentée par les équations:

premier stade:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

ou

$$CO_3^{--} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

deuxième stade:

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + NaOH$$

ou

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

Comme les anions HCO_3^- ($K_2 = 5{,}61 \cdot 10^{-7}$) sont dissociés beaucoup moins que les molécules de H_2CO_3 ($K_1 = 4{,}31 \cdot 10^{-7}$), le *premier stade de l'hydrolyse se fait à un degré incomparablement plus élevé que le deuxième.* De même, l'hydrolyse de Na_3PO_4 se fait en trois étapes, dont la première a le degré de dissociation le plus élevé:

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows Na_2HPO_4 + NaOH$$

On ne doit jamais représenter l'hydrolyse par stades successifs de sels du type Na_2CO_3 *par une équation globale* telle que

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + 2NaOH$$

obtenue en additionnant les équations correspondant aux différentes étapes de l'hydrolyse. En effet, dans l'addition, le terme commun $NaHCO_3$ disparaît. Cette simplification ne serait tolérable que si tout $NaHCO_3$, formé au premier stade de l'hydrolyse, se transfor-

mait en H_2CO_3 conformément à l'équation du deuxième stade. Mais en réalité, une partie infime de $NaHCO_3$ se transforme en H_2CO_3: la plus grande partie reste dans la solution et constitue le produit *essentiel* de l'hydrolyse. Or, l'équation globale écrite plus haut ne contient pas ce produit essentiel de la réaction. Si on veut tout de même représenter l'hydrolyse de Na_2CO_3 par une seule équation, il faut l'écrire ainsi:

$$x\mathrm{Na_2CO_3} + x\mathrm{H_2O} = x\mathrm{NaHCO_3} + x\mathrm{NaOH}$$
$$y\mathrm{NaHCO_3} + y\mathrm{H_2O} = y\mathrm{H_2CO_3} + y\mathrm{NaOH}$$
$$x\mathrm{Na_2CO_3} + (x+y)\mathrm{H_2O} = (x-y)\mathrm{NaHCO_3} + y\mathrm{H_2CO_3} + (x+y)\mathrm{NaOH} \text{ où } x \gg y.$$

On voit que l'hydrolyse des sels de di et polyacides conduit à la formation des sels acides. Lors de l'hydrolyse des sels de métaux di et polyvalents, on obtient des sels basiques. Nous avons vu (p. 91) que, quand on évapore une solution de $MgCl_2$, l'ion OH^- de l'eau est substitué à l'un des ions Cl^- de ce sel et il se forme un sel basique MgOHCl:

$$\mathrm{MgCl_2} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{MgOHCl} + \mathrm{HCl}$$

De la même façon, l'hydrolyse de $(CH_3COO)_3Fe$ se déroule selon les équations suivantes:

premier stade:

$$(\mathrm{CH_3COO})_3\mathrm{Fe} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows (\mathrm{CH_3COO})_2\mathrm{OHFe} + \mathrm{CH_3COOH}$$

deuxième stade:

$$(\mathrm{CH_3COO})_2\mathrm{OHFe} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{CH_3COO(OH)_2Fe} + \mathrm{CH_3COOH}$$

troisième stade:

$$\mathrm{CH_3COO(OH)_2Fe} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{Fe(OH)_3} + \mathrm{CH_3COOH}$$

Comme il a été indiqué au § 31, du point de vue de la théorie protolytique des acides et des bases, l'hydrolyse représente une réaction protolytique typique. En effet, dans le cas de CH_3COONa, nous avons:

$$\underset{\text{Base}_1}{\mathrm{CH_3COO^-}} + \underset{\text{Acide}_2}{\mathrm{H_2O}} \rightleftarrows \underset{\text{Acide}_1}{\mathrm{CH_3COOH}} + \underset{\text{Base}_2}{\mathrm{OH^-}}$$

De même, nous pouvons écrire pour NH_4Cl:

$$\underset{\text{Acide}_1}{\mathrm{NH_4^+}} + \underset{\text{Base}_2}{\mathrm{H_2O}} \rightleftarrows \underset{\text{Base}_1}{\mathrm{NH_3}} + \underset{\text{Acide}_2}{\mathrm{H_3O^+}}$$

D'une façon analogue dans l'hydrolyse des sels d'aluminium, les réactions suivantes se produisent:

$$\mathrm{Al(OH_2)_6^{+++}} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{Al(OH_2)_5OH^{++}} + \mathrm{H_3O^+} \text{ (I}^{\text{er}} \text{ stade)}$$

$$\mathrm{Al(OH_2)_5OH^{++}} + \mathrm{H_2O} \rightleftarrows \mathrm{Al(OH_2)_4(OH)_2^+} + \mathrm{H_3O^+} \text{ (II}^{\text{ème}} \text{ stade)}$$

$$\underset{\text{Acide}_1}{\mathrm{Al(OH_2)_4(OH)_2^+}} + \underset{\text{Base}_2}{\mathrm{H_2O}} \rightleftarrows \underset{\text{Base}_1}{\mathrm{Al(OH_2)_3(OH)_3}} + \underset{\text{Acide}_2}{\mathrm{H_3O^+}} \text{ (III}^{\text{ème}} \text{ stade)}$$

Ainsi, l'hydrolyse est un processus réversible conduisant à l'établissement d'un état d'équilibre. Dans la plupart des cas, à l'équilibre, seule une partie insignifiante du sel se trouve transformée dans des corps nouveaux. Toutefois, si l'une quelconque des substances due à l'hydrolyse s'accumule dans la solution en quantité telle que sa précipitation ou sa volatilisation deviennent possibles, cela rend le processus d'hydrolyse irréversible et aboutit à la décomposition pratiquement complète du sel par l'eau. Nous avons affaire à un cas de ce genre lors de l'hydrolyse de Al_2S_3:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Il est clair que de tels sels ne peuvent exister qu'en l'absence d'eau.

Lorsqu'on effectue différentes réactions analytiques, il faut tenir compte de l'hydrolyse des sels que l'on utilise comme réactifs, car souvent ce ne sont pas les ions du sel qui entrent dans la réaction, mais les produits de son hydrolyse. Illustrons ceci par un exemple.

La majorité des cations du IIIème groupe analytique précipitent par le réactif général $(NH_4)_2S$ sous forme de sulfures: FeS, MnS, ZnS, etc. Cependant, les ions Al^{+++} et Cr^{+++}, au lieu de sulfures, forment les hydroxydes $Al(OH)_3$ et $Cr(OH)_3$. On en comprend facilement la cause si on envisage que, par suite de l'hydrolyse, la solution de $(NH_4)_2S$ contient, en plus des ions S^{--}, de grandes quantités d'anions HS^- et OH^-. Mais il a été indiqué au § 27 que, dans le cas où il y a dans la solution plusieurs ions pouvant être précipités par un ion quelconque de signe contraire, le composé qui précipite effectivement est celui dont le produit de solubilité est atteint le premier. Dans le cas de Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}, etc., ce sont les produits de solubilité des sulfures correspondants qui sont atteints en premier lieu. Ce sont donc les sulfures et non les hydroxydes des métaux considérés qui précipitent par $(NH_4)_2S$. Par contre, dans le cas de Al^{+++} et Cr^{+++}, ce sont évidemment les produits de solubilité de leurs hydroxydes qui sont atteints les premiers *.

Conformément à ce qui vient d'être dit, la réaction entre $(NH_4)_2S$ et $Al_2(SO_4)_3$ peut être représentée par les équations suivantes:

$$3(NH_4)_2S + 3H_2O \rightleftarrows 3NH_4HS + 3NH_4OH$$

$$3NH_4HS + 3H_2O \rightleftarrows 3H_2S + 3NH_4OH$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH = 2Al(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2S\uparrow$$

* On peut s'assurer de l'exactitude de cette explication, fondée sur les lois générales de la formation des précipités, par un calcul à l'aide des produits de solubilité (§ 27) seulement dans le cas des ions qui précipitent sous forme de sulfures. Par contre, dans le cas de Al^{+++} et Cr^{+++}, dont les sulfures sont entièrement décomposés par l'eau (voir ci-dessus) et ne peuvent être obtenus qu'en l'absence de cette dernière, les produits de solubilité ne sont pas connus et la vérification indiquée est impossible. Il faut noter que le mécanisme de la réaction avec $(NH_4)_2S$ peut dans ce cas être interprété différemment (p. 220).

Remarquons qu'on aurait obtenu la même équation en représentant l'hydrolyse de $(NH_4)_2S$ par l'équation globale :

$$(NH_4)_2S + 2H_2O = H_2S + 2NH_4OH$$

Il faut cependant comprendre parfaitement le fait que *cette simplification n'est admissible qu'à condition que les divers stades de l'hydrolyse aillent pratiquement jusqu'au bout.* Ceci se produit, par exemple, dans les cas où l'un des produits de l'hydrolyse entre par la suite dans une réaction quelconque.

Ainsi, dans le cas considéré, $(NH_4)_2S$ est surtout hydrolysé selon l'équation

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftarrows NH_4HS + NH_4OH$$

et le produit essentiel de l'hydrolyse est un sel acide dont la formation n'est absolument pas reflétée par l'équation globale d'hydrolyse du sulfure d'ammonium. Malgré cela, on peut l'utiliser pour établir l'équation de la réaction avec un sel d'aluminium, car, au fur et à mesure que NH_4OH est consommé pour la précipitation de l'ion Al^{+++}, l'équilibre de l'hydrolyse de NH_4HS :

$$NH_4HS + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H_2S$$

est détruit et tout le sel acide est transformé en H_2S. C'est ce fait qui donne le droit d'utiliser dans ce cas l'équation globale de l'hydrolyse de $(NH_4)_2S$.

Le déplacement de l'équilibre d'hydrolyse, par suite de la consommation d'un de ses produits pour une réaction quelconque, doit être pris en considération dans d'autres cas. Par exemple, si on ajoute peu à peu une base à une solution de $AlCl_3$, au fur et à mesure de la neutralisation de l'acide chlorhydrique formé dans l'hydrolyse, il y apparaîtra de nouvelles quantités de cet acide et d'hydroxyde d'aluminium et ce dernier finira par précipiter :

$$AlCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3HCl$$

$$3HCl + 3NaOH = 3NaCl + 3H_2O$$

Il est facile de comprendre que, tant que la solution contiendra $AlCl_3$, elle aura la réaction acide due à l'hydrolyse. Ainsi, *l'acidité des solutions de sels des cations du troisième groupe dépendant de leur hydrolyse ne peut être éliminée par neutralisation.* Si on parle parfois de la neutralisation de telles solutions, on a en vue non pas l'acide formé dans l'hydrolyse, mais celui qu'on ajoute à la solution. On peut neutraliser cet acide de la façon suivante. On ajoute goutte à goutte à la solution une solution d'une base quelconque, jusqu'à apparition d'un trouble de l'hydroxyde, ne disparaissant pas par agitation. On dissout ce trouble avec 1 ou 2 gouttes d'acide et on considère la neutralisation comme terminée. Bien que la solution ainsi

obtenue manifeste toujours une réaction acide au tournesol, cette acidité n'est due qu'à l'acide qui se forme lors de l'hydrolyse.

La formation des hydroxydes d'aluminium et de chrome par action du sulfure d'ammonium sur les solutions de leurs sels peut aussi être expliquée par la destruction de l'équilibre d'hydrolyse (v. l'explication donnée p. 218). Par exemple :

$$2AlCl_3 + 6H_2O \rightleftarrows 2Al(OH)_3 + 6HCl$$
$$6HCl + 3(NH_4)_2S = 6NH_4Cl + 3H_2S$$
$$2AlCl_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2S\uparrow$$

Il est nécessaire de tenir compte que l'hydrolyse peut souvent gêner l'analyse et qu'il y a lieu de l'empêcher.

La fixation de l'un des produits de l'hydrolyse provoque son renforcement, tandis que l'introduction dans la solution de l'autre de ces produits la réduit. Ce phénomène est largement utilisé pour conserver les solutions de sels facilement hydrolysables. C'est ainsi que, si on prépare une solution aqueuse d'un sel quelconque de fer, $Fe_2(SO_4)_3$ par exemple, il s'y déposera par suite de l'hydrolyse un précipité de sel basique. Si on acidifie cette solution, c'est-à-dire si on y introduit des ions H^+ (issus de l'hydrolyse), cela donne l'avantage à la réaction inverse de l'hydrolyse et la solution devient plus stable.

De la même façon, on réduit l'hydrolyse des sels des acides faibles (KCN, CH_3COONa) par introduction d'ions OH^- qui sont ici le produit de l'hydrolyse. La concentration des anions du sel (CN^-, CH_3COO^-) dans la solution augmente alors.

$(NH_4)_2S$, réactif général des cations du troisième groupe, est hydrolysé surtout au premier stade :

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + NH_4HS$$

ou

$$NH_4^+ + S^{--} + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HS^-$$

Comme les deux produits de l'hydrolyse, NH_4OH et les ions HS^-, sont très peu dissociés, le degré d'hydrolyse de $(NH_4)_2S$ est extrêmement élevé ; le calcul (§ 44) montre qu'il est d'environ 99,9 %. Par conséquent, dans ce cas, l'hydrolyse abaisse considérablement la concentration en ions S^{--}. On sait toutefois que plus la concentration de l'ion à précipiter est faible, moins la précipitation est complète (§ 26). Pour obtenir une précipitation suffisamment complète des cations du IIIème groupe, il faut donc abaisser le degré d'hydrolyse de $(NH_4)_2S$. On y parvient en ajoutant NH_4OH à la solution de $(NH_4)_2S$, ce qui déplace l'équilibre à gauche et la concentration des ions S^{--} augmente alors. Rappelons que l'on réduit de la même façon l'hydrolyse du carbonate d'ammonium dans la précipitation des cations du IIème groupe.

Il ressort de ce qui a été dit ci-dessus qu'*on peut empêcher l'hydrolyse des sels en ajustant convenablement le* pH *de la solution*. En outre, la température et la concentration de la solution du sel influent fortement sur l'équilibre d'hydrolyse.

§ 44. Degré d'hydrolyse et pH des solutions de sels

On entend par *degré d'hydrolyse* le nombre qui exprime la fraction de sel hydrolysée, c'est-à-dire transformée par action de H_2O en acide et base (ou en sels acides ou basiques). Le degré d'hydrolyse est calculé facilement en partant de l'équation de la constante de dissociation de l'acide (ou de la base) faible correspondant et du produit ionique de l'eau. Envisageons ce calcul pour KCN dont l'hydrolyse peut être représentée par l'équation ionique :

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$$

Ecrivons d'abord l'équation de la constante d'équilibre de cette réaction :

$$\frac{[OH^-]\cdot[HCN]}{[CN^-]\cdot[H_2O]} = K$$

Comme l'eau en tant que solvant se trouve dans les solutions diluées en excès, sa concentration ne varie pratiquement pas quel que soit le déplacement de l'équilibre d'hydrolyse. On peut donc considérer la valeur de $[H_2O]$ comme constante et la faire passer dans le deuxième membre de l'équation :

$$\frac{[OH^-]\cdot[HCN]}{[CN^-]} = K\cdot[H_2O] = K_{hydr} \qquad (1)$$

Le produit de deux constantes $K\cdot[H_2O]$ est également une constante dite *constante d'hydrolyse*, et on la désigne par K_{hydr}. La valeur numérique de K_{hydr} se trouve facilement en partant des valeurs de K_{H_2O} et K_{HCN}. En effet, de l'équation du produit ionique de l'eau :

$$[H^+]\cdot[OH^-] = K_{H_2O}$$

nous tirons :

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$$

En portant cette valeur de $[OH^-]$ dans l'équation (1) nous obtenons :

$$\frac{K_{H_2O}\cdot[HCN]}{[H^+]\cdot[CN^-]} = K_{hydr}$$

ou

$$\frac{K_{H_2O}}{K_{HCN}} = K_{hydr}$$

Ainsi *

$$\frac{[OH^-]\cdot[HCN]}{[CN^-]}=\frac{K_{H_2O}}{K_{acide}} \qquad (2)$$

L'équation (2) permet de calculer le degré d'hydrolyse du sel à rechercher. Posons la concentration du sel égale à c mole/l, si le degré d'hydrolyse est h, alors ch moles de sel sont hydrolysées et il s'est formé ch moles de HCN et ch ion-g de OH^-. On peut donc écrire :

$$\frac{c^2h^2}{c-ch}=\frac{K_{H_2O}}{K_{acide}}$$

d'où

$$\frac{ch^2}{1-h}=\frac{K_{H_2O}}{K_{acide}} \qquad (2a)$$

Comme la grandeur h est en général inférieure à l'unité, on peut admettre que

$$ch^2 \approx \frac{K_{H_2O}}{K_{acide}}$$

et

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{c\cdot K_{acide}}} \qquad (3)$$

L'équation (3) montre que le *degré d'hydrolyse est d'autant plus élevé* :

a) *que* K_{H_2O} *est plus grand, c'est-à-dire que la température est plus élevée* ;

b) *que* K_{acide} *est plus petit, c'est-à-dire que l'acide dont le sel subit l'hydrolyse est plus faible* ;

c) *que c est plus petit, c'est-à-dire que la solution est plus fortement diluée.*

Par exemple, si on remplace dans l'équation (3) les lettres par des valeurs numériques, on obtient pour une solution 1 M de KCN ($K_{HCN} = 7{,}2\cdot10^{-10}$) $h \approx 1{,}2\cdot10^{-2}$, soit 1,2 %. Quant au degré d'hydrolyse d'une solution 1 M de CH_3COONa ($K_{CH_3COOH} = 1{,}86\cdot10^{-5}$), il n'est que de 0,007 % environ.

On peut aisément établir une formule analogue pour calculer le degré d'hydrolyse des sels d'acides forts et de bases faibles. Ainsi, nous avons pour NH_4Cl :

$$K_{hydr}=\frac{[H^+]\cdot[NH_4OH]}{[NH_4^+]}=\frac{K_{H_2O}}{K_{base}}$$

d'où

$$h \approx \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{c\cdot K_{base}}} \qquad (4)$$

* K_{acide} désigne sous sa forme générale la constante de dissociation de l'acide faible formé par suite de l'hydrolyse (ici K_{HCN}).

Ainsi, toutes les règles indiquées plus haut sont applicables à ce cas à cette seule différence qu'on a au dénominateur K_{base} au lieu de K_{acide}.

Pour une solution 1 M de NH_4Cl, le degré d'hydrolyse est égal à $\sim$ 0,007 %.

Il faut se rappeler que les équations (3) et (4) ne sont valables que pour des degrés d'hydrolyse assez faibles. Si ce degré est élevé, comme dans le cas de Na_2S ou de Na_3PO_4, il faut partir de l'équation (2a), en la résolvant comme une équation complète du deuxième degré.

Examinons maintenant le calcul du degré d'hydrolyse des sels d'acide faible et de base faible, CH_3COONH_4 par exemple.

A partir de l'équation ionique de l'hydrolyse de l'acétate d'ammonium :

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH$$

nous trouvons :

$$K_{hydr} = \frac{[NH_4OH]\cdot[CH_3COOH]}{[NH_4^+]\cdot[CH_3COO^-]} \qquad (5)$$

Les équations des constantes de dissociation de CH_3COOH et de NH_4OH nous donnent :

$$[CH_3COOH] = \frac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{K_{acide}} \quad \text{et}$$

$$[NH_4OH] = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{K_{base}}$$

En portant ces valeurs dans l'équation (5) et en remplaçant $[H^+]\cdot[OH^-]$ par K_{H_2O}, nous obtenons :

$$K_{hydr} = \frac{K_{H_2O}}{K_{acide}\cdot K_{base}} \qquad (6)$$

Désignons la concentration globale du sel par c et le degré d'hydrolyse par h. Le nombre de moles de sel qui subissent l'hydrolyse sera alors de ch. Comme chaque molécule de sel donne par hydrolyse une molécule de CH_3COOH et une de NH_4OH, nous avons :

$$[CH_3COOH] = [NH_4OH] = ch \text{ mole/l}$$

La concentration du sel non hydrolysé est $c - ch = c(1-h)$ mole/l. En admettant que le sel est entièrement dissocié, on peut écrire :

$$[CH_3COO^-] = [NH_4^+] = c(1-h) \text{ ion-g/l}$$

En portant les valeurs trouvées des concentrations dans l'équation (5) et en vertu de l'équation (6), nous obtenons :

$$\frac{ch\cdot ch}{c(1-h)\cdot c(1-h)} = \frac{K_{H_2O}}{K_{base}\cdot K_{acide}}$$

ou

$$\frac{h^2}{(1-h)^2}=\frac{K_{H_2O}}{K_{base}\cdot K_{acide}}$$

Si on extrait la racine carrée des deux membres de l'équation, on trouve :

$$\frac{h}{(1-h)}=\sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{acide}\cdot K_{base}}} \qquad (7)$$

Puisque dans l'expression de la constante d'hydrolyse le dénominateur représente dans le cas présent le produit de deux grandeurs petites, les valeurs de ces constantes d'hydrolyse sont suffisamment grandes. Cela signifie que, *dans ce cas, l'hydrolyse est très avancée*, ce dont on peut s'assurer en faisant le calcul à l'aide de la formule (7). A titre d'exemple, calculons le degré d'hydrolyse au premier stade du réactif général des cations du troisième groupe, le sulfure d'ammonium. La réaction d'hydrolyse correspond à l'équation

$$(NH_4)_2S+H_2O \rightleftarrows NH_4HS+NH_4OH$$

ou sous forme ionique :

$$NH_4^+ + S^{--} + H_2O \rightleftarrows HS^- + NH_4OH$$

Dans l'équation (7), K_{base} représente $K_{NH_4OH}=1{,}79\cdot10^{-5}$ et K_{acide} la constante de dissociation de l'ion HS^- en ions H^+ et S^{--}, c'est-à-dire la deuxième constante de dissociation de H_2S ($K_2=1{,}2\cdot10^{-15}$). Donc,

$$\frac{h}{1-h}=\sqrt{\frac{1\cdot10^{-14}}{1{,}79\cdot10^{-5}\cdot1{,}2\cdot10^{-15}}}=682{,}2$$

d'où

$$h=\frac{682{,}2}{683{,}2}=0{,}9986$$

Ainsi, le *sulfure d'ammonium en solution aqueuse est presque entièrement* (à 99,86 %) *hydrolysé*, c'est-à-dire transformé en sel acide *.

Calculons maintenant le degré d'hydrolyse au deuxième stade de $(NH_4)_2S$:

$$NH_4HS+H_2O \rightleftarrows H_2S+NH_4OH$$

Il est fonction de la première constante de dissociation de H_2S, égale à $K_1=5{,}7\cdot10^{-8}$. Dans ce cas :

$$\frac{h}{1-h}=\sqrt{\frac{1\cdot10^{-14}}{1{,}79\cdot10^{-5}\cdot5{,}7\cdot10^{-8}}}=0{,}099$$

* Comme il a été indiqué au § 43, pour éviter une trop forte diminution de la concentration en ions S^{--}, on empêche l'hydrolyse du sulfure d'ammonium en ajoutant de l'ammoniaque.

et $h \approx 0{,}09$, c'est-à-dire que 9 % des molécules de sel acide sont hydrolysés.

Il faut remarquer que l'équation (7) ne contient pas la grandeur c. Ainsi, à la différence de ce qui se passe dans les cas étudiés précédemment, le degré d'hydrolyse des sels dérivés d'acide faible et de base faible ne dépend pas de la concentration.

Calcul du pH *des solutions de sels subissant l'hydrolyse.* On peut faire ce calcul en partant de l'expression de K_{hydr}. Ainsi, pour le cas de l'hydrolyse de KCN, on déduit l'équation suivante:

$$\frac{[OH^-]\cdot[HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{acide}}$$

Mais on voit d'après la réaction d'hydrolyse

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$$

que les ions OH^- et les molécules de HCN se forment en quantités égales. Donc, $[OH^-] = [HCN]$. D'autre part, en négligeant la quantité relativement petite d'ions CN^- qui subissent l'hydrolyse, on peut admettre que $[CN^-] = c_{sel}$. On peut donc écrire:

$$\frac{[OH^-]^2}{c_{sel}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{acide}}$$

il vient par conséquent:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}\cdot c_{sel}}{K_{acide}}}$$

et

$$pOH = 7 - \frac{1}{2}\,pK_{acide} - \frac{1}{2}\log c_{sel}$$

Nous obtenons donc:

$$pH = 14 - pOH = 7 + \frac{1}{2}\,pK_{acide} + \frac{1}{2}\log c_{sel} \qquad (8)$$

D'une façon analogue, on peut établir facilement la formule pour les sels d'acides forts et de bases faibles:

$$pH = 7 - \frac{1}{2}\,pK_{base} - \frac{1}{2}\log c_{sel} \qquad (9)$$

Pour le cas de l'hydrolyse d'un sel dérivé de monoacide faible et de base faible (CH_3COONH_4), on a déduit l'équation

$$K_{hydr} = \frac{[CH_3COOH]\cdot[NH_4OH]}{[CH_3COO^-]\cdot[NH_4^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{acide}\cdot K_{base}}$$

$$[CH_3COOH] = [NH_4OH] \text{ et } [CH_3COO^-] = [NH_4^+] = c_{sel}$$

Nous avons donc:

$$\frac{[CH_3COOH]^2}{c_{sel}^2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{acide}\cdot K_{base}}$$

Mais puisque

$$[CH_3COOH] = \frac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{K_{acide}} = \frac{[H^+]\cdot c_{sel}}{K_{acide}}$$

l'équation écrite plus haut peut être transformée en celle-ci :

$$\frac{[H^+]^2\cdot c_{sel}^2}{K_{acide}^2\cdot c_{sel}^2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{acide}\cdot K_{base}}$$

D'où

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}\cdot K_{acide}}{K_{base}}}$$

Enfin, en prenant les cologarithmes de la dernière expression, nous obtenons :

$$pH = 7 + \frac{1}{2}\,pK_{acide} - \frac{1}{2}\,pK_{base} \qquad (10)$$

La formule (10) permet de calculer le pH des solutions de sels d'acides faibles et de bases faibles.

Calculons le pH d'une solution de CH_3COONH_4. Dans ce cas, $pK_{acide} = -\log 1{,}86\cdot 10^{-5} = 4{,}73$ et $pK_{base} = -\log 1{,}79\cdot 10^{-5} = 4{,}75$. Donc $pH = 7 + 2{,}37 - 2{,}38 = 6{,}99$.

Il faut remarquer que les équations (7) et (10), déduites pour le calcul du degré d'hydrolyse et du pH de solutions de sels dérivés d'acides faibles et de bases faibles, ne sont applicables que lorsque les valeurs des charges du cation et de l'anion sont les mêmes, comme c'est le cas de CH_3COONH_4, NH_4CN, etc. En effet, ce n'est qu'à cette condition que $c_{cat} = c_{an} = c - ch = c\,(1 - h)$. En ce qui concerne les sels du type $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$, etc., lors de la dissociation desquels il se forme dans la solution non pas un, mais deux cations pour chaque anion, cette hypothèse n'est évidemment pas valable.

Les exemples ci-dessous montrent la marche du calcul dans de tels cas.

Exemple 1. Calculer les concentrations d'équilibre des ions qui se forment lors de l'hydrolyse d'une solution 0,1 M de $(NH_4)_2S$, ainsi que le pH de la solution.

Solution. L'hydrolyse de $(NH_4)_2S$ se déroule pour l'essentiel selon l'équation

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftarrows NH_4HS + NH_4OH$$

ou

$$NH_4^+ + S^{--} + H_2O \rightleftarrows HS^- + NH_4OH \qquad (a)$$

La constante d'hydrolyse correspondant à cette équation est égale à

$$K_{hydr} = \frac{[HS^-]\cdot[NH_4OH]}{[S^{--}]\cdot[NH_4^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{HS^-}\cdot K_{NH_4OH}} =$$

$$= \frac{10^{-14}}{1{,}2\cdot 10^{-15}\cdot 1{,}8\cdot 10^{-5}} = 4{,}6\cdot 10^5 \qquad (b)$$

Le deuxième stade de l'hydrolyse du sulfure d'ammonium :

$$HS^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows H_2S + NH_4OH$$

est caractérisé par la constante

$$K_{hydr} = \frac{[H_2S]\cdot[NH_4OH]}{[HS^-]\cdot[NH_4^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2S}\cdot K_{NH_4OH}} = \frac{10^{-14}}{5,7\cdot10^{-8}\cdot1,8\cdot10^{-5}} = 1\cdot10^{-2}$$

Ainsi, la constante d'hydrolyse du deuxième stade est 46 millions de fois plus faible que celle du premier stade. Aussi peut-on négliger la deuxième dissociation dans la solution du présent problème et conduire le calcul en partant de l'équation (a). $(NH_4)_2S$ étant un électrolyte fort entièrement dissocié en solution, 0,1 mole de ce sel forme 0,1 ion-g de S^{--} et 0,2 ion-g de NH_4^+. Désignons par x la concentration * des ions S^{--} à l'équilibre. Comme la concentration initiale des ions S^{--} était de 0,1 ion-g/l on peut conclure que l'hydrolyse a conduit à la fixation de $(0,1 - x)$ ion-g/l de S^{--}. Mais l'équation (a) montre que la fixation de 1 ion-g de S^{--} s'accompagne de la consommation de 1 ion-g de NH_4^+ et de la formation de 1 ion-g de HS^- et de 1 mole de NH_4OH. Donc, on peut exprimer les concentrations de toutes les substances participant à la réaction en fonction de x de la façon suivante :

$$[S^{--}] = x;\quad [NH_4^+] = 0,2 - (0,1 - x) = 0,1 + x$$

$$[HS^-] = [NH_4OH] = 0,1 - x$$

En portant ces valeurs dans l'équation de la constante d'hydrolyse (b), nous obtenons :

$$\frac{(0,1-x)^2}{x\cdot(0,1+x)} = 4,6\cdot10^5$$

Comme l'hydrolyse de $(NH_4)_2S$ est très avancée en vertu de la valeur élevée de K_{hydr}, la valeur de x doit être beaucoup de fois plus faible que 0,1 et on peut la négliger sans erreur notable. Nous avons donc :

$$\frac{(0,1)^2}{0,1\cdot x} = 4,6\cdot10^5$$

d'où

$$x = 2,2\cdot10^{-7}$$

Donc ** :

$$[S^{--}] = x = 2,2\cdot10^{-7} \text{ ion-g/l}$$

$$[HS^-] = [NH_4OH] = 0,1 - x = 0,1 - 2,2\cdot10^{-7} \approx 0,1 \text{ ion-g/l}$$

$$[NH_4^+] = 0,1 + x = 0,1 + 2,2\cdot10^{-7} \approx 0,1 \text{ ion-g/l}$$

---

* Pour résoudre le problème du calcul des concentrations d'équilibre en utilisant l'équation de la loi d'action de masse, il faut exprimer par x la plus petite concentration. On peut trouver cette concentration d'après la valeur de la constante d'équilibre. Ainsi, dans le cas présent, la valeur énorme de $K_{hydr} = 4,6\cdot10^5$ montre que l'hydrolyse au premier stade est quasi complète. Les concentrations d'équilibre des produits de la réaction, c'est-à-dire des ions HS^- et des molécules de NH_4OH, doivent être élevées et la concentration des ions S^{--} non transformés petite. C'est cette dernière concentration qu'il faut prendre pour x. Pour s'assurer de la justesse de la règle mathématique selon laquelle il faut considérer comme inconnue la plus petite des constantes d'équilibre, essayer de résoudre le même problème en exprimant par x la concentration des ions HS^-.

** La valeur que l'on obtient pour x $(2,2\cdot10^{-7})$ montre qu'on pouvait la négliger devant 0,1.

En portant les valeurs trouvées pour NH_4OH et NH_4^+ dans l'équation de la constante de dissociation de l'ammoniaque, nous obtenons :

$$\frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{0,1\cdot[OH^-]}{0,1} = 1,8\cdot 10^{-5}$$

Ainsi

$$[OH^-] = 1,8\cdot 10^{-5} \text{ ion-g/l}; \quad pOH = -\log 1,8\cdot 10^{-5} = 4,75$$

et

$$pH = 14 - 4,75 = 9,25$$

Exemple 2. Calculer les concentrations d'équilibre des ions qui se forment lors de l'hydrolyse d'une solution 0,1 M de $(NH_4)_2CO_3$ ainsi que le pH de la solution.

Solution. L'hydrolyse du carbonate d'ammonium se déroule selon les équations

$$NH_4^+ + CO_3^{--} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + NH_4OH \text{ (premier stade)}$$

$$NH_4^+ + HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + NH_4OH \text{ (deuxième stade)}$$

La première constante d'hydrolyse est égale à

$$\frac{[HCO_3^-]\cdot[NH_4OH]}{[NH_4^+]\cdot[CO_3^{--}]} = \frac{10^{-14}}{1,8\cdot 10^{-5}\cdot 5,6\cdot 10^{-11}} = 10$$

La deuxième constante d'hydrolyse est égale à

$$\frac{[H_2CO_3]\cdot[NH_4OH]}{[NH_4^+]\cdot[HCO_3^-]} = \frac{10^{-14}}{1,8\cdot 10^{-5}\cdot 4,3\cdot 10^{-7}} = 1,3\cdot 10^{-3}$$

Comme la constante du deuxième stade d'hydrolyse est ici aussi plus petite que la constante d'hydrolyse du premier stade, on peut, comme dans le cas de $(NH_4)_2S$, négliger la deuxième dissociation.

Si nous désignons par x la concentration des ions CO_3^{--} à l'équilibre, nous avons :

$$[CO_3^{--}] = x; \quad [HCO_3^-] = [NH_4OH] = 0,1 - x$$

$$[NH_4^+] = 0,2 - (0,1 - x) = 0,1 + x$$

Donc :

$$\frac{(0,1 - x)^2}{(0,1 + x)\cdot x} = 10$$

Dans ce cas, la valeur de x n'est pas si faible pour qu'on puisse la négliger devant 0,1. Aussi en ouvrant les parenthèses et en faisant disparaître le dénominateur, on obtient une équation complète du second degré :

$$9x^2 + 1,2x - 0,01 = 0$$

Sa solution est :

$$x = \frac{-0,6 + \sqrt{0,36 + 0,36}}{2\cdot 9} = 0,014 = 1,4\cdot 10^{-2}$$

Donc :

$$[CO_3^{--}] = 1,4\cdot 10^{-2} \text{ ion-g/l}$$

$$[HCO_3^-] = [NH_4OH] = 0,1 - 0,014 = 0,086 \text{ ion-g/l}$$

$$[NH_4^+] = 0,1 + 0,014 = 0,114 \text{ ion-g/l}$$

En portant les valeurs trouvées pour $[NH_4OH]$ et $[NH_4^+]$ dans l'équation

$$pH = 14 - 4,75 + \log \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

nous obtenons :

$$pH = 9,25 - 0,12 = 9,13$$

Les résultats des calculs effectués dans les exemples 1 et 2 sont démonstratifs. En effet, si nous comparons la concentration des ions HS^- à l'équilibre (exemple 1) avec la concentration initiale des ions S^{--} (0,1 ion-g/l), nous constatons que les ions S^{--} sont entièrement transformés en ions HS^- au cours de l'hydrolyse. Ainsi, le *degré d'hydrolyse du sulfure d'ammonium pour la première dissociation hydrolytique est presque exactement égal à* 100 % (!).

Le calcul a montré également que les concentrations de NH_4OH et des ions NH_4^+ dans une solution 0,1 M de $(NH_4)_2S$ sont pratiquement identiques et égales à 0,1 M. Ainsi, la *solution de sulfure*

Tableau 15

Degré d'hydrolyse et pH de solutions 0,1 M de quelques sels * (à 18-25°)

Sel	Electrolytes faibles obtenus dans l'hydrolyse		Degré d'hydrolyse (%)	pH de la solution
	Formule	Constante de dissociation		
CH_3COONa	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,007	8,8
NH_4Cl	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,007	5,2
KCN	HCN	$7 \cdot 10^{-10}$	1,2	11,1
NH_4CN	HCN et NH_4OH	v. ci-dessus	46,8	9,2
Na_2SO_3	HSO_3^-	$5 \cdot 10^{-6}$	0,014	9,2
$NaHSO_3$	H_2SO_3	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,0003	3,6
Na_2CO_3	HCO_3^-	$5,6 \cdot 10^{-11}$	4,2	11,6
$NaHCO_3$	H_2CO_3	$4,3 \cdot 10^{-7}$	0,05	8,3
$(NH_4)_2CO_3$	HCO_3^- et NH_4OH	v. ci-dessus	86	9,13
CH_3COONH_4	CH_3COOH et NH_4OH	» »	0,6	7,0
Na_3PO_4	HPO_4^{--}	$2,2 \cdot 10^{-13}$	48,4	12,8
Na_2HPO_4	$H_2PO_4^-$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	0,13	9,9
NaH_2PO_4	H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	0,0004	4,6
Na_2S	HS^-	$1,2 \cdot 10^{-15}$	98	13
NaHS	H_2S	$5,7 \cdot 10^{-8}$	0,13	11
$(NH_4)_2S$	HS^- et NH_4OH	v. ci-dessus	100	9,25
NH_4HS	H_2S et NH_4OH	» »	9,9	8,3
NaClO	HClO	$3 \cdot 10^{-8}$	0,18	10,3

* La valeur de certaines constantes de dissociation est arrondie. Le pH des sels acides est la moyenne arithmétique des valeurs correspondantes de pK de l'acide. Ainsi, pour $NaHCO_3$ $pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(6,37 + 10,25) = 8,3$.

d'ammonium 0,1 M *est en fait un mélange tampon ammoniacal* 0,1 N, *ce qui est confirmé par la valeur obtenue pour le* pH 9,25.

Dans le cas du carbonate d'ammonium (exemple 2), du fait que les constantes de dissociation de l'acide carbonique ne sont pas si faibles que celles de l'acide sulfhydrique, le degré d'hydrolyse correspondant à la première dissociation est quelque peu inférieur à 100 %: il est de 86 %. La solution de carbonate d'ammonium est aussi un mélange tampon, mais de pH légèrement abaissé (9,13 environ), car la concentration des ions NH_4^+ dépasse celle de NH_4OH.

Ces données présentent de l'intérêt pour l'analyse, nous les avons déjà utilisées en étudiant les conditions de précipitation des cations des Ier et IIème groupes analytiques par leurs réactifs généraux respectifs.

Le *Tableau 15* donne les valeurs calculées du degré d'hydrolyse et le pH des solutions 0,1 M de quelques sels.

§ 45. Composés amphotères

On apprend dans le cours de chimie minérale que les hydroxydes des métaux typiques sont des bases. Par contre, les hydroxydes non métalliques et ceux de certains métaux moins typiques ayant des degrés d'oxydation supérieurs (le chrome et le manganèse par exemple) appartiennent aux acides. Toutefois on rencontre des hydroxydes qui cumulent à la fois les fonctions acides et basiques. De tels composés sont appelés *amphotères* ou *ampholytes*.

Il nous arrivera souvent de rencontrer des composés amphotères en étudiant les cations des groupes III à V; ce phénomène joue un rôle important dans leur analyse.

Examinons à titre d'exemple d'hydroxyde amphotère l'hydroxyde de zinc.

Les propriétés basiques de cet hydroxyde se manifestent en ce qu'il se dissout, de même que les autres bases, dans les acides en formant des sels correspondants, par exemple :

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O$$

ou

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{++} + 2H_2O$$

Mais $Zn(OH)_2$ se dissout aussi dans les bases avec formation de zincates :

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

ou

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- = ZnO_2^{--} + 2H_2O$$

Dans cette réaction, l'hydroxyde de zinc se comporte comme un acide, ce qui apparaît encore plus nettement si on écrit sa formule

comme on le fait pour les acides :

$$H_2ZnO_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Ainsi, $Zn(OH)_2$ cumule les propriétés acides et basiques, c'est-à-dire que c'est un hydroxyde amphotère typique. On trouve les mêmes propriétés amphotères que pour $Zn(OH)_2$ pour les hydroxydes suivants : $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $As(OH)_3$, etc.

La composition des sels formés par action des bases sur $Al(OH)_3$ et $Cr(OH)_3$ ne correspond pas à ces hydrates, mais aux composés $HAlO_2$ et $HCrO_2$ par perte d'une molécule d'eau que donnent ces hydrates. L'équation de réaction pour $Al(OH)_3$ s'écrit ainsi :

$$H_3AlO_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$$

ou

$$H_3AlO_3 + OH^- = AlO_2^- + 2H_2O$$

Comme les hydroxydes amphotères possèdent aussi bien les propriétés basiques que les propriétés acides et comme les premières sont, comme on le sait, attribuées aux ions OH^- et les deuxièmes aux ions H^+, on peut supposer que la dissociation des hydroxydes amphotères entraîne la formation simultanée des deux ions. C'est ainsi que dans le cas de $Zn(OH)_2$, une partie des molécules se dissocie selon l'équation *

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn^{++} + 2OH^-$$

et l'autre partie selon l'équation

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows 2H^+ + ZnO_2^{--}$$

ou

$$H_2ZnO_2 \rightleftarrows 2H^+ + ZnO_2^{--}$$

Nous avons ainsi la chaîne d'équilibres liés entre eux :

$$2H^+ + ZnO_2^{--} \overset{\mathrm{I}}{\rightleftarrows} Zn(OH)_2 \overset{\mathrm{II}}{\rightleftarrows} Zn^{++} + 2OH^-$$

En partant de cette hypothèse, il est aisé d'expliquer pourquoi $Zn(OH)_2$ se dissout dans les acides et dans les bases. En fait, en introduisant avec une base des ions OH^-, nous fixons par là des ions H^+ libérés par $Zn(OH)_2$. La solution cesse alors d'être saturée par rapport à $Zn(OH)_2$, ce qui entraîne la dissolution du précipité avec accumulation des ions ZnO_2^{--}, c'est-à-dire avec formation de zincate.

D'autre part, l'action des acides doit produire une fixation analogue des ions OH^- et la dissolution du précipité avec formation des cations Zn^{++}, c'est-à-dire du sel de zinc de l'acide en question **.

* Pour simplifier, nous n'écrivons pas les équations des deux types de dissociation de $Zn(OH)_2$ par étapes successives, comme il faudrait le faire pour une étude plus détaillée de la question.

** Naturellement, l'addition des ions H^+ déplace aussi l'équilibre (I) vers la droite et celle des ions OH^- l'équilibre (II) vers la gauche.

Il résulte de ce qui vient d'être dit que *dans les solutions acides, le zinc existe principalement sous forme de cations* Zn^{++} *et dans les solutions alcalines sous forme d'anions* ZnO_2^{--}. C'est pourquoi si on veut, par exemple, transformer les anions ZnO_2^{--} en cations Zn^{++}, il faut acidifier la solution. Il se forme un précipité de $Zn(OH)_2$ qui se dissout dans un excès d'acide :

$$ZnO_2^{--} + 2H^+ = Zn(OH)_2\downarrow$$

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{++} + 2H_2O$$

En additionnant les deux équations, nous obtenons l'équation globale de la réaction

$$ZnO_2^{--} + 4H^+ \rightleftarrows Zn^{++} + 2H_2O \qquad (1)$$

Mais nous avons vu plus haut que, lors de l'action des bases sur $Zn(OH)_2$ qui fixent les ions H^+, il se forme de nouveau (en présence d'un excès de base) des anions ZnO_2^{--}. La réaction (1) est donc réversible et doit conduire à un équilibre chimique. Ainsi, *dans n'importe quelles conditions, il doit y avoir dans les solutions de sels de zinc aussi bien des cations* Zn^{++} *que des anions* ZnO_2^{--}, *le rapport de leurs concentrations étant déterminé par la concentration des ions* H^+ *dans la solution.* En effet, si nous appliquons la loi d'action de masse à cet équilibre, nous pouvons écrire :

$$\frac{[Zn^{++}]\cdot[H_2O]^2}{[ZnO_2^{--}]\cdot[H^+]^4} = K_1$$

La valeur de $[H_2O]$ étant pratiquement constante, on peut la faire passer dans le deuxième membre de l'équation, nous obtenons alors :

$$\frac{[Zn^{++}]}{[ZnO_2^{--}]} = \frac{K_1}{[H_2O]^2}\cdot[H^+]^4$$

Si nous posons

$$\frac{K_1}{[H_2O]^2} = K$$

nous obtenons enfin :

$$\frac{[Zn^{++}]}{[ZnO_2^{--}]} = K\cdot[H^+]^4 \qquad (2)$$

L'équation (2) montre que si la concentration des ions H^+ augmente, la concentration des ions Zn^{++} croît extrêmement vite et la concentration des anions ZnO_2^{--} diminue. L'alcalinisation de la solution provoque des modifications inverses.

Tout ce qui a été dit sur l'hydroxyde de zinc est valable pour tous les autres hydroxydes amphotères.

Puisque, conformément à la théorie que nous étudions, chaque hydroxyde amphotère est dissocié suivant deux types, il faut distin-

guer la constante de dissociation pour le type acide (K_{acide}) et la constante de dissociation pour le type basique (K_{base}). En comparant la valeur de ces deux constantes, on peut établir lesquelles des propriétés, acides ou basiques, sont les plus caractéristiques d'un hydroxyde donné. Ainsi, la comparaison des valeurs de K_{acide} et de K_{base} pour le premier stade de dissociation de l'hydroxyde de plomb :

$$K_{base} = \frac{[Pb(OH)^+]\cdot[OH^-]}{[Pb(OH)_2]} = 1\cdot 10^{-3}$$

et

$$K_{acide} = \frac{[HPbO_2^-]\cdot[H^+]}{[H_2PbO_2]} = 1\cdot 10^{-11}$$

montre que les propriétés basiques de $Pb(OH)_2$ sont beaucoup plus accusées que les propriétés acides. Dans le cas de $As(OH)_3$, $K_{acide} = 6\cdot 10^{-10}$ et $K_{base} = 1\cdot 10^{-14}$, c'est-à-dire que les propriétés acides sont exprimées plus fortement.

A titre d'exemple d'ampholytes pour lesquels les propriétés acides et basiques sont de même force, on peut citer l'eau, ainsi que l'hydroxyde de gallium $Ga(OH)_3$ dont les valeurs de K_{acide} et de K_{base} sont voisines ($5\cdot 10^{-11}$ et $2\cdot 10^{-11}$).

Les hydroxydes peu solubles précipitent à une concentration déterminée des ions OH^-, c'est-à-dire à un pH donné qui dépend du produit de solubilité de l'hydroxyde et de la concentration en ions du métal. On a montré au § 26 que la précipitation de $Mg(OH)_2$ pour une concentration des ions Mg^{++} égale à $1\cdot 10^{-2}$ ion-g/l commence à pH 9,3 et devient pratiquement complète à pH 11,3. Si on continue d'augmenter le pH, la précipitation de Mg^{++} deviendra encore plus complète. L'addition d'un excès de base ne provoque aucun phénomène gênant (sauf l'augmentation de l'effet de sel). Au contraire, dans le cas des hydroxydes amphotères un excès de base dissout le précipité. Aussi le domaine des valeurs du pH pour lesquelles un hydroxyde amphotère précipite est-il limité. Par exemple, $Al(OH)_3$ est précipité pratiquement complètement vers pH ≈ 5, mais vers pH ≈ 10, le précipité commence à se dissoudre avec formation de AlO_2^-. Donc, lorsqu'on sépare Al^{+++} sous forme d'hydroxyde, il faut maintenir le pH de la solution dans les limites $5 < pH < 10$. Tout réactif qui amène le pH à une valeur comprise dans ces limites précipitera évidemment l'hydroxyde d'aluminium. Ainsi, nous avons vu plus haut que la précipitation de $Al(OH)_3$ à partir de solutions acides peut être obtenue par action de $(NH_4)_2S$, car les anions S^{--}, en fixant les ions H^+, créent le pH voulu ($\sim 9,2$). On observe la même chose en précipitant d'autres sels d'acides faibles : Na_2CO_3, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, KCN, etc.

D'autre part, si nous voulons obtenir l'alumine à partir d'une solution fortement alcaline (de pH > 10), il faut diminuer le pH

en fixant des ions OH^-, ce qui peut être réalisé par action non seulement des ions H^+ mais aussi des ions NH_4^+. C'est pourquoi si on ajoute à la solution d'aluminate un excès de NH_4Cl formant avec une base un tampon ammoniacal (de pH $\approx$ 9), $Al(OH)_3$ précipitera. La réaction peut être représentée par les équations:

$$AlO_2^- + 2H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + OH^-$$

$$OH^- + NH_4^+ \rightleftarrows NH_4OH$$

$$AlO_2^- + NH_4^+ + 2H_2O = Al(OH)_3 \downarrow + NH_4OH$$

Ces équations montrent que la réaction se réduit au fond à la destruction de l'équilibre d'hydrolyse de l'aluminate du fait de la fixation des ions OH^- par les ions NH_4^+.

Les propriétés basiques, acides ou amphotères des hydroxydes sont déterminées par leur type de dissociation. Si un hydroxyde se

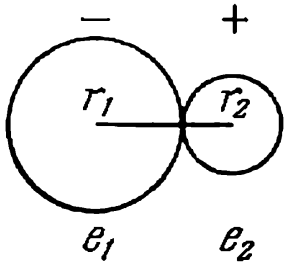


Fig. 26. Schéma de structure d'une molécule constituée de deux ions

dissocie avec formation d'ions OH^-, il est basique; si un hydroxyde se dissocie avec formation d'ions H^+, il est acide. Si les deux ions se forment dans la dissociation, l'hydroxyde est amphotère.

Comment s'explique la différence entre les types de dissociation des différents hydroxydes? La réponse à cette question est donnée par la théorie de Kossel, selon laquelle les molécules d'hydroxydes sont considérées (en simplifiant) comme constituées d'ions qui s'attirent mutuellement en vertu de la loi de Coulomb. Si on désigne les charges des ions par e_1 et e_2 et leurs rayons par r_1 et r_2 (fig. 26), la force d'attraction qui agit entre eux est égale (dans le vide) à

$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{(r_1 + r_2)^2}$$

Plus la grandeur de cette force est faible, moins solide est la liaison entre les ions et plus facilement est rompue cette liaison par dissolution de la substance dans l'eau.

Il en ressort clairement que dans la molécule de NaOH, dont le schéma de structure d'après Kossel est représenté fig. 27, la liaison la moins solide est celle qui unit les ions Na^+ et O^{--}, puisque le rayon

de l'ion Na^+ est beaucoup plus grand que celui de l'ion H^+. La dissociation de NaOH lors de sa dissolution dans l'eau se produit donc sur la liaison la moins solide (c'est-à-dire avec formation d'ions Na^+ et OH^-).

En étudiant l'hydroxyde de magnésium, il faut noter que l'ion Mg^{++} a deux charges positives. De plus, le rayon de l'ion Mg^{++} ($0{,}78 \cdot 10^{-8}$ cm) est plus faible que celui de l'ion Na^+ ($0{,}98 \cdot 10^{-8}$ cm).

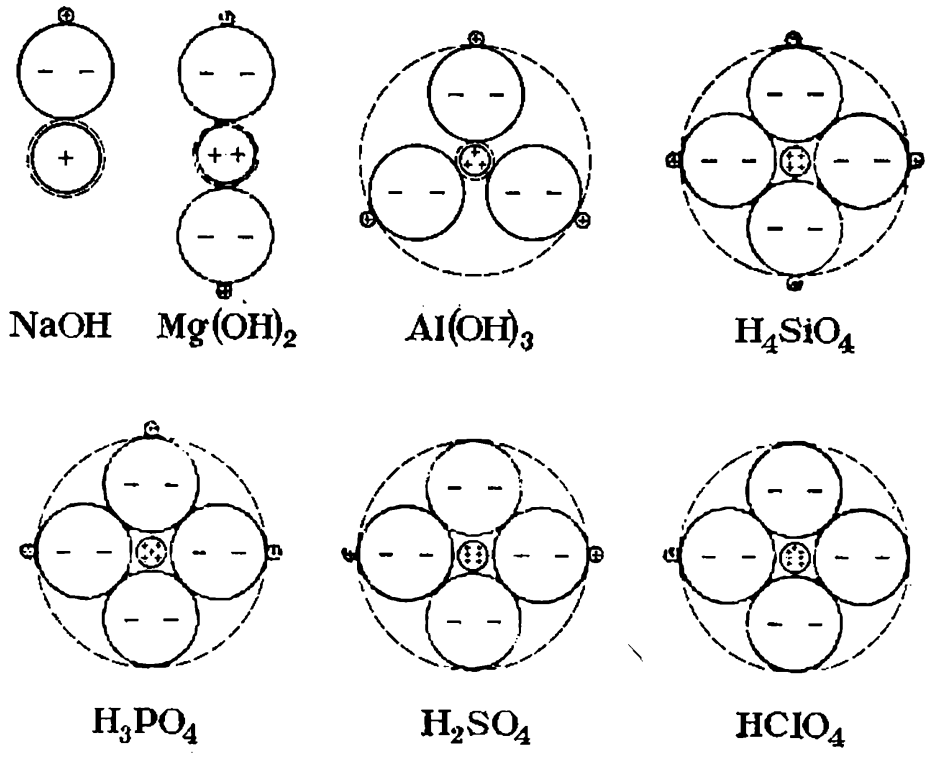


Fig. 27. Schémas de structure de molécules d'hydroxydes et types de dissociation de ceux-ci

Tout ceci augmente considérablement la solidité de la liaison entre les ions hydrogène et les ions du métal dans la molécule de $Mg(OH)_2$ par rapport à la molécule de NaOH. D'autre part, la liaison entre les ions H^+ et O^{--} doit être plus faible dans la molécule d'hydroxyde de magnésium que dans celle de l'hydroxyde de sodium. En effet, les ions H^+ sont bien attirés par les ions O^{--}, mais se repoussent des ions du métal ayant des charges de même signe. Alors que la force d'attraction des ions H^+ et O^{--} est la même dans les deux cas, la force de répulsion est plus grande dans le cas de $Mg(OH)_2$ par suite de la charge plus élevée et du rayon plus faible de l'ion Mg^{++} par rapport à l'ion Na^+. Cependant, l'ion OH^- s'arrache plus facilement à l'hydroxyde de magnésium que l'ion H^+. Ce composé est donc une base, mais plus faible que NaOH.

Etant donné que lorsqu'on passe aux éléments suivants de la même rangée horizontale de la classification périodique des éléments (Al, Si, P, S, Cl), les charges des ions positifs augmentent progressivement (de +3 pour l'aluminium à +7 pour le chlore) et les rayons ioniques diminuent, le sens de changements, indiqué plus haut, reste le même. Ainsi, quand on passe à l'hydroxyde suivant le long de cette rangée, la libération des ions OH^- devient de plus en plus difficile et celle des ions H^+ de plus en plus aisée. Cependant que l'ion OH^- s'arrache plus facilement à une molécule de NaOH ou de $Mg(OH)_2$ que l'ion H^+, la force nécessaire pour arracher l'un ou l'autre de ces ions à une molécule de $Al(OH)_3$ devient à peu près égale; ainsi s'expliquent les propriétés amphotères de $Al(OH)_3$.

Il est plus facile d'arracher l'ion H^+ à une molécule de $Si(OH)_4$ que l'ion OH^-. Ce composé est donc un acide, quoique très faible. Les hydroxydes des éléments, qui suivent le silicium, cèdent encore plus facilement des ions H^+ et leur dissociation suivant le type acide se renforce.

On peut aussi considérer l'existence de composés amphotères du point de vue de la formation des complexes, car on peut admettre que la dissolution des hydroxydes amphotères dans les bases s'accompagne de l'union de leurs molécules avec les ions OH^- de la base avec formation d'ions complexes. Par exemple:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightleftarrows Na_2[Zn(OH)_4]$$

ou

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{--}$$

De même, la dissolution de $Al(OH)_3$ dans les bases peut être expliquée par la formation d'un complexe $[Al(OH)_4]^-$:

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows [Al(OH)_4]^-$$

Remarquons que les ions $[Zn(OH)_4]^{--}$, $[Al(OH)_4]^-$, etc., ne se distinguent de ZnO_2^{--} et de AlO_2^- que par le fait qu'ils contiennent de l'eau; ce sont en réalité des hydrates de ZnO_2^{--} et AlO_2^-. Ainsi

$$ZnO_2^{--} + 2H_2O = [Zn(OH)_4]^{--}$$

$$AlO_2^- + 2H_2O = [Al(OH)_4]^-$$

Puisque dans ce manuel l'hydratation des ions n'est pas prise en considération pour établir les formules, nous écrirons par la suite: AlO_2^-, ZnO_2^{--}, etc.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

1. Calculer les valeurs: a) de la constante de dissociation et b) du produit ionique de l'eau à 0°, sachant que les concentrations des ions H^+ et OH^- sont égales à cette température à $3{,}6 \cdot 10^{-8}$ ion-g/l et qu'un litre d'eau pèse 999,9 g.
Réponse: $K = 2{,}3 \cdot 10^{-17}$; $K_{H_2O} = 1{,}3 \cdot 10^{-15}$.

2. Quels sont les pH de solutions contenant: a) $2 \cdot 10^{-4}$ ion-g/l de H^+ ? b) 0,008 ion-g/l de OH^- ?

Réponse: a) 3,70; b) 11,90.

3. Des solutions ont pour pH: a) 2,63; b) 12,45. Quelles sont les concentrations des ions H^+ et OH^- dans ces solutions?

Réponse: a) $[H^+] = 2,34 \cdot 10^{-3}$; $[OH^-] = 4,27 \cdot 10^{-12}$; b) $[H^+] = 3,54 \times \times 10^{-13}$; $[OH^-] = 2,82 \cdot 10^{-2}$.

4. Quels sont les pH: a) d'une solution 0,005 N de HCl? b) d'une solution 0,015 N de KOH?

Réponse: a) 2,30; b) 12,18

5. Quels sont les pH: a) d'une solution 0,02 N de CH_3COOH ($K = 1,8 \times \times 10^{-5}$); b) d'une solution 0,05 N de NH_4OH ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$)?

Réponse: a) 3,22; b) 10,98.

6. Comment varie le pH de solutions 0,1 N de HCl ou de KOH quand on les dilue 100 fois?

7. Qu'appelle-t-on solution tampon? Enumérer les types de solutions tampons.

8. Comment varie le pH d'une solution contenant NaOH à la concentration de $1 \cdot 10^{-5}$ M si on ajoute à un litre de cette solution 0,001 mole: a) de NaOH? b) de HCl?

Réponse: a) il augmente de 2 environ; b) il diminue de 6.

9. Une solution contient 0,056 mole/l de NH_4OH et 0,1 mole/l de NH_4Cl. Quel est le pH de cette solution? Comment varie-t-il quand on ajoute à un litre de celle-ci: a) 0,001 mole de NaOH? b) 0,001 mole de HCl? (Comparer la réponse avec le résultat du problème précédent.)

Réponse: pH = 9,00; a) il augmente de 0,01; b) il diminue de 0,01.

10. Calculer le pH de solutions tampons contenant: a) 0,01 M de CH_3COOH et 0,01 M de CH_3COOK; b) 0,01 M de CH_3COOH et 0,5 M de CH_3COOK; c) 0,5 M de CH_3COOH et 0,01 M de CH_3COOK.

Réponse: a) 4,73; b) 6,43; c) 3,03.

11. Pour préparer un tampon formique, on mélange 100 ml d'acide formique HCOOH 23 N avec 3 ml d'une solution 15 N de NH_4OH. Calculer le pH de ce tampon.

Réponse: pH = 2,05.

12. Qu'est-ce que l'hydrolyse? Dans quels cas et pourquoi les sels ont-ils une réaction: a) neutre; b) acide; c) basique?

13. Par quoi l'hydrolyse de sels de polyacides et de métaux polyvalents se distingue-t-elle de l'hydrolyse de sels de monoacides et de métaux monovalents?

14. Enumérer les produits de l'hydrolyse des sels en fonction de la valence de l'anion et du cation entrant dans leur composition. En particulier, étudier l'hydrolyse des sels des types suivants: Me^+A^-, $Me_2^+A^{--}$, $Me_3^+A^{---}$, $Me^{++}A^{--}$ et $Me^{+++}A_3^-$, en illustrant leur hydrolyse par les équations des réactions.

15. Pourquoi ne peut-on représenter l'hydrolyse de Na_2CO_3 par l'équation globale

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2NaOH + H_2CO_3\ ?$$

Dans quels cas peut-on admettre cette addition des équations des différents stades de l'hydrolyse?

16. Pourquoi, quand on fait agir Na_2CO_3 sur des solutions de sels de manganèse et d'aluminium, obtient-on dans le premier cas un précipité de carbonate de manganèse et dans le deuxième un précipité d'alumine? Equations des réactions?

17. Par quels procédés peut-on renforcer l'hydrolyse? empêcher l'hydrolyse? Dans quel but inhibe-t-on l'hydrolyse des réactifs généraux des cations du IIème et du IIIème groupe et comment le fait-on?

18. Calculer la valeur des constantes d'hydrolyse des sels suivants (pour tous les stades de la dissociation) de: a) NH_4Cl; b) NH_4CN; c) $(NH_4)_2CO_3$; d) Na_3PO_4.

Réponse: a) $5{,}6 \cdot 10^{-10}$; b) 0,78; c) 10; $1{,}3 \cdot 10^{-3}$; d) $4{,}5 \cdot 10^{-2}$; $1{,}6 \cdot 10^{-7}$; $1{,}3 \cdot 10^{-12}$.

19. Calculer le degré d'hydrolyse de tous les sels indiqués dans le problème précédent, en prenant pour concentration du sel (là où c'est nécessaire) 0,1 M.

Réponse: a) 0,0074 % ; b) 46,8 % ; c) 76,0 % ; 3,5 % ; d) 67,4 % ; 0,1 % ; 0,0004 %.

20. Qu'appelle-t-on composés amphotères? Comment l'hydroxyde amphotère $Pb(OH)_2$ se dissocie-t-il en ions? Quel est son comportement vis-à-vis des acides et des bases? Equations des réactions?

21. Comment transformer les anions AlO_2^- en cations Al^{+++}?

22. Comment s'explique le caractère basique, amphotère et acide des hydroxydes d'après la théorie de Kossel?

§ 46. Sels doubles et sels complexes

A côté des sels ordinaires tels que $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $Fe(CN)_2$, etc., nous rencontrerons, en étudiant les réactions des cations du troisième groupe et des groupes suivants, des composés dont la structure est plus complexe. Tels sont, par exemple, l'alun d'aluminium $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, l'alun de chrome $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, le sel de Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, le ferrocyanure de potassium $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

Les molécules de ces composés sont obtenues par union de molécules de sels de composition plus simple :

$$K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 = 2KAl(SO_4)_2$$

$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 = (NH_4)_2Fe(SO_4)_2$$

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

de sorte que les composés en question font partie de ce qu'on appelle *composés d'ordre supérieur*. Il est d'un grand intérêt pour l'analyse de savoir comment se produit la dissociation électrolytique de tels composés.

Etudions cette question sur des exemples concrets. Dissolvons dans l'eau un peu de sel de Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ et effectuons, en utilisant la solution obtenue, les réactions de l'ion Fe^{++}. Cet ion peut être identifié par action de $(NH_4)_2S$:

$$FeSO_4 + (NH_4)_2S = FeS \downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

ou

$$Fe^{++} + S^{--} = FeS \downarrow$$

La formation d'un précipité noir de FeS indique la présence dans la solution de l'ion Fe^{++}. Cette réaction montre que la solution de sel de Mohr contient des ions Fe^{++}. De la même façon, la solution de

sel de Mohr donne des résultats positifs pour les réactions de l'ion NH_4^+ avec la soude caustique (dégagement de NH_3 par chauffage) et de l'ion SO_4^{--} avec le chlorure de baryum (précipitation de $BaSO_4$).

On peut en déduire que la dissociation du sel de Mohr se déroule selon l'équation

$$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 = 2NH_4^+ + Fe^{++} + 2SO_4^{--}$$

La dissociation de l'alun d'aluminium s'effectue de façon analogue :

$$KAl(SO_4)_2 = K^+ + Al^{+++} + 2SO_4^{--}$$

Donc, les *sels considérés dissous dans l'eau se dissocient en tous les ions que contenaient les sels simples qui ont servi à leur formation, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme des mélanges de sels simples.* Ces composés sont appelés *sels doubles.*

Mais les sels d'ordre supérieur ne se dissocient pas toujours comme dans les exemples que l'on vient d'étudier. Prenons le ferrocyanure de potassium $K_4[Fe(CN)_6]$. Par action de $NaHC_4H_4O_6$ sur une solution de ce sel, il se forme un précipité cristallisé blanc de $KHC_4H_4O_6$. Cela confirme la présence de l'ion K^+ dans la solution. Mais si on fait agir $(NH_4)_2S$ sur une autre portion de cette solution, il ne se forme pas de précipité de FeS. Les réactions de l'ion CN^- ne réussissent pas non plus. En même temps, la solution de $K_4[Fe(CN)_6]$ donne une série d'autres réactions qui ne caractérisent ni l'ion Fe^{++} ni l'ion CN^- pris isolément. Par exemple, par action de $FeCl_3$ on obtient un beau précipité bleu sombre de $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ appelé *bleu de Prusse** La réaction se déroule selon l'équation

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow + 12KCl$$

Tous les faits cités montrent que la solution de $K_4[Fe(CN)_6]$ ne contient pas** d'ions Fe^{++} ni d'ions CN^-, mais renferme des ions complexes $[Fe(CN)_6]^{----}$ qui ont leurs propres réactions, différentes de celles qui ont servi à la formation des ions Fe^{++} et CN^-. La dissociation de $K_4[Fe(CN)_6]$ se déroule donc selon l'équation

$$K_4[Fe(CN)_6] = 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{----}$$

Ceci est encore confirmé par l'étude de l'électrolyse du sel en question: le fer sous forme d'ion complexe $[Fe(CN)_6]^{----}$ se déplace vers l'anode et non vers la cathode.

Pour que la formule du sel reflète les propriétés indiquées, on l'écrit : $K_4[Fe(CN)_6]$, c'est-à-dire qu'on met entre crochets le groupement d'atomes qui forme le complexe.

* Employé comme bleu dans la peinture à l'aquarelle.

** Il serait plus juste de dire : *presque pas* d'ions Fe^{++} et d'ions CN^-, parce que, comme on le montrera plus loin, les ions complexes sont capables de se dissocier en leurs ions simples, mais le degré de cette dissociation est en général très faible.

Les sels, comme $K_4[Fe(CN)_6]$, dont la formation est liée à l'apparition de complexes qui ne manifestent pas telles ou telles réactions caractéristiques des ions simples entrant dans leur composition, appartiennent à la classe des *composés complexes*. Outre les sels complexes, cette classe comprend des acides et des bases, ainsi que des non-électrolytes.

L'ion complexe $[Fe(CN)_6]^{----}$ est l'anion dérivé d'un ion positif Fe^{++} entouré de six ions négatifs CN^-, dans d'autres cas, il peut y avoir à la place des ions négatifs des molécules neutres de NH_3, de H_2O et de certaines autres substances.

Ainsi, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de $AgNO_3$ la réaction suivante a lieu :

$$AgNO_3 + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]NO_3 + 2H_2O$$

ou

$$Ag^+ + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O$$

La formation de l'ion complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ se manifeste par le fait que certaines réactions de l'ion Ag^+ ne réussissent plus. Si on fait agir un chlorure quelconque sur la solution de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, il ne se forme pas de précipité de AgCl. De même, il ne se forme pas de précipités de Ag_3PO_4 ou $AgBrO_3$ par action de Na_2HPO_4 ou $KBrO_3$, etc.

Les sels complexes sont d'un grand intérêt en analyse qualitative, pour cette raison nous ferons plus loin leur étude détaillée.

§ 47. Structure des composés complexes

Selon la *théorie de la coordination* d'Alfred Werner (1893), la position centrale dans les molécules des composés complexes est occupée par l'ion positif, appelé *ion* ou *atome central*. A son voisinage immédiat se trouvent les *coordinats* ou *ligands* des ions négatifs ou des molécules neutres. L'ion central et ses coordinats constituent la *sphère de coordination interne du composé complexe*. Outre la sphère interne, il y a dans la majorité des cas une *sphère de coordination externe*, composée d'ions positifs ou négatifs.

Les ions de la sphère externe sont liés à l'ion central par une *liaison polaire*, c'est-à-dire que par dissolution du composé dans l'eau, ils se détachent sous forme d'ions libres. Par contre, la liaison entre l'ion central et les coordinats est *non polaire*, c'est-à-dire en solution aqueuse, la sphère interne n'est presque pas dissociée. Par exemple, pour $K_4[Fe(CN)_6]$, l'ion central du complexe est l'ion Fe^{++} et les coordinats sont les ions CN^-. Les ions K^+ se trouvent dans la sphère externe. Le groupement d'atomes $[Fe(CN)_6]$ mis entre crochets représente la sphère interne qui donne en solution aqueuse l'anion complexe $[Fe(CN)_6]^{----}$.

Les charges des ions complexes sont égales à la somme algébrique des charges de l'ion central et des coordinats. C'est ainsi que la charge de l'ion complexe $[Fe(CN)_6]^{----}$ est égale à $(+2) + (-6) = -4$.

Si les coordinats sont des molécules neutres, la charge du complexe est égale à la charge de l'ion central. Ainsi, la charge de l'ion complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ est la même que celle de l'ion Ag^+.

On peut également déterminer la charge du complexe d'après la composition de la sphère de coordination externe. Si on connaît la charge du complexe, il est facile de calculer aussi celle de l'ion central (si elle est inconnue). Par exemple, dans le complexe $Na_3[Co(NO_2)_6]$ il y a dans la sphère externe 3 ions unipositifs Na^+. Toutes les molécules étant électriquement neutres, la charge de l'ion complexe $[Co(NO_2)_6]^{---}$ doit être égale à -3. Mais, puisque les ions NO_2^- (coordinats) sont hexanégatifs, l'ion central doit avoir une charge égale à $+3$.

Le nombre des ligands coordinés à un même ion central dans un complexe s'appelle *indice de coordination* ou *coordinence*. La plupart des ions centraux (Cr^{+++}, Co^{+++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Zn^{++}, Ni^{++}, Pt^{++++}, etc.) ont un indice de coordination égal à 6. Pour Cd^{++}, Cu^{++}, Hg^{++}, Pt^{++} et autres, la coordinence est 4. On connaît en outre d'autres coordinences: 2, 3, 8, etc.

La coordinence joue dans la chimie des composés complexes un rôle non moins important que la valence de l'atome (ou de l'ion). L'importance pratique des indices de coordination est semblable à celle de la valence, puisque la connaissance de ces nombres permet d'écrire les formules des différents composés complexes formés par les ions considérés.

Ainsi, sachant que l'indice de coordination de l'ion Cd^{++} est 4, on peut établir que la composition des complexes ammoniacaux de cet ion doit répondre aux formules

$$[Cd(NH_3)_4]Cl_2,\ [Cd(NH_3)_4]SO_4,\ [Cd(NH_3)_4](OH)_2,\ \text{etc.}$$

De la même façon, les complexes cyanés du cadmium doivent avoir les formules

$$K_2[Cd(CN)_4],\ Na_2[Cd(CN)_4],\ \text{etc.}$$

car l'ion complexe correspondant qui comporte l'ion dipositif Cd^{++} et 4 ions uninégatifs CN^- doit être un anion porteur de deux charges négatives.

Il ne faut pas oublier que dans certaines conditions l'indice de coordination maximum caractéristique de l'ion central considéré peut ne pas être atteint; il se forme alors ce qu'on appelle *composés de coordination non saturés.*

Comme l'ont montré les recherches de A. Babko, dans de tels cas la concentration des substances réagissantes est d'une grande

importance. Par exemple, dans la réaction entre les sels de fer trivalent et les thiocyanates (sels de HCNS), le complexe $[Fe(CNS)_6]^{---}$ qui correspond à l'indice de coordination maximum de l'ion Fe^{+++}, ne se forme qu'en présence d'un très grand excès d'ions CNS^-. Par contre, pour des concentrations plus faibles des ions CNS^-, il se forme différents composés de coordination non saturés; celui qui possède la plus petite coordinence (égale à 1) est le complexe $[Fe(CNS)]^{++}$.

La majorité des coordinats, à savoir tous les ions uninégatifs, ainsi que les molécules comme NH_3, H_2O, C_2H_5OH (alcool éthylique), C_5H_5N (pyridine) ne peuvent occuper qu'une position de coordination dans un ion complexe. Mais on connaît des ligands qui peuvent occuper à la fois deux de ces positions. Telles sont, par exemple, les molécules d'hydrazine H_2N-NH_2 et d'éthylènediamine $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, les ions divalents $C_2O_4^{--}$, CO_3^{--}, SO_4^{--}, etc. Tous ces ligands dicoordinés sont liés à l'ion central en deux points; par exemple, la molécule d'hydrazine est liée par ses deux atomes d'azote.

L'aptitude à la formation des complexes est caractéristique des éléments situés dans la partie moyenne des grandes périodes de la classification périodique des éléments de Mendéléev, surtout des éléments du groupe VIII. Ce sont les cations des métaux de ces groupes qui jouent souvent le rôle d'ion central en donnant un grand nombre de composés complexes différents.

Du point de vue de la théorie électronique de la structure de la matière, la formation des complexes qui n'entre pas dans le cadre des conceptions habituelles de la valence, peut être interprétée de différentes façons.

On peut la considérer comme le résultat de la manifestation des forces d'attraction électrostatique qui agissent entre les coordinats et l'ion central du complexe. Il faut bien avoir en vue le fait que les forces d'attraction entre les charges de signe contraire se manifestent en tous les cas, que ces charges soient de valeur égale ou non. Par exemple, l'ion Fe^{++}, en attirant deux ions CN^-, forme avec eux une molécule électriquement neutre $Fe(CN)_2$, mais même après sa formation, l'ion positif Fe^{++} conserve la capacité d'attirer les ions négatifs. Si un cation Fe^{++} rencontre dans la solution un *excès* d'anions CN^-, il doit attirer non seulement deux, mais tous les anions considérés qui se trouvent dans le voisinage. Mais il ne peut en retenir qu'un nombre limité, car le nombre de positions que peuvent occuper les ions CN^- à proximité suffisante de l'ion Fe^{++} est restreint.

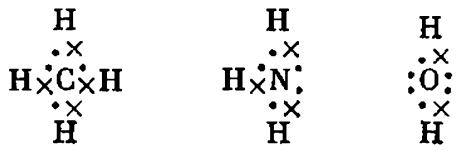
D'autre part, outre l'attraction qu'ils subissent de la part de Fe^{++}, les ions CN^- se repoussent mutuellement du fait que leurs charges sont de même signe. Plus nombreux sont les ions CN^- qui s'unissent à un ion Fe^{++}, plus la valeur de ces forces de répulsion est gran-

de. En fin de compte, cette valeur dépassera celle des forces d'attraction entre les ions Fe^{++} et CN^{-}, et l'addition de ceux-ci deviendra impossible. Dans le cas considéré, cela se produira quand six ions CN^{-} seront unis à un ion Fe^{++}, c'est-à-dire quand le complexe $[Fe(CN)_6]^{----}$ sera formé.

Si les coordinats sont les molécules neutres NH_3, H_2O, etc., la cause de l'union de ces molécules à l'ion central est leur caractère dipolaire ; les molécules des substances en question s'orientent de façon définie par rapport à l'ion central et sont attirées par lui *.

Il est possible que la formation de ces complexes se produise par suite de l'apparition d'un type particulier de liaison de covalence entre l'atome central et les coordinats.

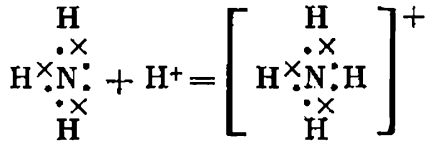
On a appris dans le cours de chimie générale que la liaison covalente est réalisée par paire (ou doublet) d'électrons commune aux deux atomes qui s'unissent, par exemple :



Dans ces schémas, les électrons cédés par les atomes d'hydrogène pour former des doublets sont représentés par des croix et les électrons donnés par les autres atomes par des points. On voit par ces schémas que chaque paire d'électrons se forme avec la participation des deux atomes qui s'unissent.

La formation de paires d'électrons communes peut cependant se produire autrement ; les paires électroniques peuvent provenir d'un seul des atomes. Ainsi, la molécule d'ammoniac qui a une paire d'électrons « libres » (c'est-à-dire appartenant seulement à l'atome d'azote) peut, quand elle rencontre des ions hydrogène H^{+}, les mettre en commun avec les ions H^{+}.

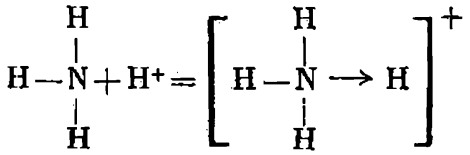
Il se forme ainsi un ion ammonium qui, de même que les autres ammines, peut être considéré comme un ion complexe. Conformément à ce qui a été dit, on peut représenter la formation de l'ion ammonium par le schéma suivant :



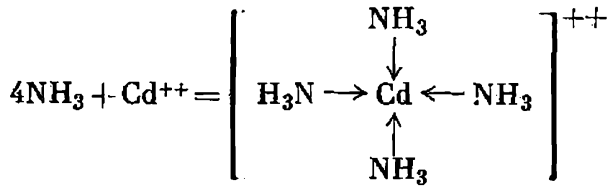
Une liaison qui se réalise par une paire d'électrons appartenant initialement à l'un des atomes en interaction et qui est mise en commun avec l'autre atome s'appelle liaison par coordinence ou liaison « donneur-accepteur ». L'atome qui cède sa paire d'électrons est appelé *donneur*,

* V. ce qui a été dit sur la formation des solvates et des hydrates au § 11.

celui qui la gagne *accepteur*. La liaison par coordinence se représente schématiquement par une flèche (→) dirigée du donneur vers l'accepteur. Avec ces conventions, le schéma donné ci-dessus prend l'aspect :



D'autres complexes se forment également par suite de l'apparition de la liaison par coordinence entre atomes, par exemple :



On peut interpréter de façon analogue la formation de divers hydrates cristallisés que leurs propriétés font ranger dans les composés complexes typiques. Tels sont par exemple * :

$$[Cr(OH_2)_6]Cl_3, \quad [Co(OH_2)_6](NO_3)_2, \quad [Cu(OH_2)_4]SO_4 \cdot OH_2$$

On connaît un très grand nombre de composés complexes. Leur étude a une grande importance scientifique et pratique, sur laquelle Mendéléev avait déjà attiré l'attention. L. Tchougaev et N. Kournakov ont consacré à cette question une série de recherches remarquables.

§ 48. Stabilité des complexes

Les composés d'ordre supérieur se subdivisent selon le caractère de leur dissociation et leur comportement dans les réactions analytiques en sels doubles et composés complexes. Mais si on étudie cette question de plus près, on s'aperçoit qu'il est difficile de délimiter les sels doubles et les composés complexes. Il est démontré expérimentalement que dans des solutions très concentrées de sels doubles, il y a, à côté des ions simples, des ions complexes, par exemple les ions de $[Fe(SO_4)_2]^{--}$ dans une solution de sel de Mohr. D'autre part, les ions complexes sont susceptibles dans une certaine mesure de se dissocier avec formation des ions simples correspondants, ce dont on peut s'assurer facilement par les expériences suivantes.

Ajoutons à une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$ une solution de NH_4OH jusqu'à l'apparition d'odeur. Il se forme le sel complexe $[Ag(NH_3)_2]NO_3$; aussi on n'obtient pas de précipités de $AgBrO_3$

* Comme la liaison entre l'ion central et les molécules d'eau se réalise dans les hydrates cristallisés par l'intermédiaire des atomes d'oxygène, on convient de représenter dans ce cas les molécules d'eau par OH_2.

et de AgCl quand on fait agir $KBrO_3$ ou KCl sur la solution obtenue. Faisons agir maintenant sur des portions séparées de la solution de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ des réactifs de l'ion argent tels que KBr, KI et H_2S qui forment avec Ag^+ des précipités respectifs de AgBr (jaunâtre), de AgI (jaune) et de Ag_2S (noir). Il apparaît que ces réactions réussissent aussi avec la solution de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ que nous étudions.

Ainsi, dans les deux premières réactions, $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ manifeste les propriétés typiques des composés complexes, tandis que dans les trois dernières, ce sel se comporte de la même façon que les sels doubles.

Les faits cités témoignent évidemment de ce que, en plus des ions complexes $[Ag(NH_3)_2]^+$, la solution de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ contient des ions Ag^+. Leur concentration est cependant si faible qu'on ne peut atteindre que les produits de solubilité des sels les moins solubles tels que AgBr, AgI ou Ag_2S, mais non ceux des sels plus solubles comme $AgBrO_3$ et AgCl. La dissociation du sel considéré se fait donc en deux étapes :

premier stade :

$$[Ag(NH_3)_2]NO_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + NO_3^- \qquad (1)$$

deuxième stade :

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3 \qquad (2)$$

Alors que la première dissociation s'effectue selon le type de dissociation des électrolytes forts, c'est-à-dire à fond, la deuxième ne se produit qu'à un degré insignifiant et peut être caractérisée par une constante déterminée * :

$$\frac{[Ag^+]\cdot[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = K_{inst} = 6{,}8\cdot 10^{-8}$$

Plus la valeur de cette constante est grande, plus le complexe considéré se dissocie, moins il est stable. On l'appelle *constante d'instabilité* ou *constante de décomposition du complexe*. Les constantes d'instabilité des principaux complexes sont données dans l'*Appendice V*, p. 578.

L'*Appendice V* montre que ces constantes ont des valeurs extrêmement différentes d'un complexe à l'autre. Par exemple, la constante d'instabilité du complexe $[Ag(S_2O_3)]^-$ est de $1\cdot 10^{-13}$ et celle du complexe $[Ag(CN)_2]^-$ de $1\cdot 10^{-21}$. Aussi le complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ est-il le moins stable et le complexe $[Ag(CN)_2]^-$ le plus stable des trois complexes d'argent mentionnés.

Connaissant la valeur des constantes d'instabilité de différents complexes, on peut calculer théoriquement la concentration des ions

* Les crochets entre lesquels est mis l'ion complexe représentent sa concentration molaire.

simples correspondants dans les solutions de sels complexes. Illustrons ceci par les exemples numériques suivants.

Exemple 1. Calculer la concentration des ions Ag^+ dans des solutions 0,01 M : a) de $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ et b) de $K[Ag(CN)_2]$.

Solution. Désignons par x la concentration cherchée des ions Ag^+, l'équation de dissociation du complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ nous donne :

$$[NH_3] = 2x \text{ et } [Ag(NH_3)_2^+] = 0{,}01 - x \approx 0{,}01$$

puisque le degré de dissociation du complexe est insignifiant. On peut donc écrire :

$$K_{inst} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0{,}01} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$$

d'où

$$x = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{6{,}8 \cdot 10^{-10}}{4}} = 5{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g/l}$$

Le calcul se conduit de façon analogue pour le complexe $[Ag(CN)_2]^-$:

$$K_{inst} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0{,}01} = 1 \cdot 10^{-21}$$

et

$$x = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-23}}{4}} = 1{,}4 \cdot 10^{-8} \text{ ion-g/l}$$

Ces exemples montrent que pour les mêmes concentrations molaires, les solutions de sels complexes contiennent les ions simples correspondants à des concentrations d'autant plus élevées que la constante d'instabilité du complexe est grande. Ainsi, le complexe $[Ag(NH_3)_2]NO_3$, ayant une constante d'instabilité plus grande ($6{,}8 \cdot 10^{-8}$), contient en solution 0,01 M 40 000 fois plus d'ions Ag^+ que le complexe $K[Ag(CN)_2]$ dont la constante d'instabilité est beaucoup plus faible ($1 \cdot 10^{-21}$). Cette différence dans les concentrations des ions Ag^+ doit naturellement se faire sentir dans les réactions. Plus la concentration des ions Ag^+ sera faible, moins grand sera le nombre de réactions de précipitation de ces ions (Ag^+) qui réussiraient, puisque plus grand sera le nombre des sels d'argent peu solubles dont le produit de solubilité ne sera pas atteint.

Ces considérations théoriques sont entièrement vérifiées par l'expérience, ce que montre le *Tableau 16*, où sont comparés les comportements des solutions de divers sels d'argent vis-à-vis des réactifs de l'ion Ag^+.

On voit par tout ce qui vient d'être dit que le *comportement des sels complexes dans les réactions de précipitation est déterminé principalement par le rapport entre la constante d'instabilité du complexe et le produit de solubilité du composé à précipiter. Plus* K_{inst} *est grande et plus le produit de solubilité est faible, plus on a de raisons de s'attendre à ce que le précipité se forme, et inversement.*

Tableau 16

Comportement des solutions de sels d'argent simples et complexes vis-à-vis des réactifs * de l'ion Ag^+

Réactifs de l'ion Ag^+	Ions sous la forme desquels Ag se trouve en solution			
	Ag^+	$[Ag(NH_3)_2]^+$ $K_{inst}=6,8\cdot10^{-8}$	$[AgS_2O_3]^-$ $K_{inst}=1\cdot10^{-13}$	$[Ag(CN)_2]^-$ $K_{inst}=1\cdot10^{-21}$
$KBrO_3$	Précipité blanc de $AgBrO_3$ $Ps = 5,8\cdot10^{-5}$	—	—	—
KCl	Précipité blanc de AgCl $Ps = 1,5\cdot10^{-10}$	—	—	—
KBr	Précipité jaunâtre de AgBr $Ps = 7,6\cdot10^{-13}$	AgBr	—	—
KI	Précipité jaune de AgI $Ps = 1,5\cdot10^{-16}$	AgI	AgI	—
H_2S	Précipité noir de Ag_2S $Ps = 1,6\cdot10^{-49}$	Ag_2S	Ag_2S	Ag_2S

*Le tiret signifie l'absence de précipité.

La marche de la réaction de précipitation peut aussi être fortement influencée par la présence dans la solution d'un excès d'ions (ou de molécules non dissociées), entrant en tant que coordinats dans la composition du complexe considéré. C'est ainsi que si, à une solution du sel complexe $Na[AgS_2O_3]$, on ajoute $Na_2S_2O_3$, les ions communs $S_2O_3^{--}$ ainsi introduits abaissent le degré de dissociation du complexe et donc la concentration des ions Ag^+ dans la solution. Le calcul montre que c'est justement par suite de la présence d'un petit excès * de $Na_2S_2O_3$ qu'il ne se forme pas de précipité sous l'action de KBr. Par contre, si cet excès n'existait pas, le précipité de AgBr devrait se former.

* Il y a excès de $Na_2S_2O_3$ lors de la formation de $Na[AgS_2O_3]$ selon la réaction

$$AgNO_3 + Na_2S_2O_3 = Na[AgS_2O_3] + NaNO_3$$

Exemple 2. Se formera-t-il un précipité de AgBr si on mélange des volumes égaux de solutions 0,02 M de $Na[AgS_2O_3]$ et de KBr en l'absence d'un excès de $Na_2S_2O_3$ dans la solution et en présence de celui-ci.

Solution. Quand on mélange des volumes égaux de solutions 0,02 M de KBr et de $Na[AgS_2O_3]$, la concentration de ces deux substances diminue de moitié et devient donc 10^{-2} M. De ce fait, et si nous remarquons que $[Ag^+] = [S_2O_3^{--}] = x$, nous avons :

$$K_{inst} = \frac{[Ag^+]\cdot[S_2O_3^{--}]}{[AgS_2O_3]^-} = \frac{x^2}{10^{-2}} = 10^{-13}$$

d'où

$$x = 3{,}3\cdot 10^{-8} \text{ ion-g/l}$$

Donc

$$[Ag^+]\cdot[Br^-] = 3{,}3\cdot 10^{-8}\cdot 10^{-2} = 3{,}3\cdot 10^{-10}$$

Comme la valeur obtenue est supérieure au Ps_{AgBr} ($7{,}7\cdot 10^{-13}$), il doit se former un précipité de AgBr. Mais l'expérience montre qu'il n'en est rien. La divergence entre les données du calcul théorique et les résultats expérimentaux se comprend parfaitement si on considère le fait qu'il y a toujours dans une solution de $Na[AgS_2O_3]$ un excès de $Na_2S_2O_3$ qui abaisse fortement la concentration des ions Ag^+. Assurons-nous de la justesse de cette explication en calculant la concentration des ions $S_2O_3^{--}$ nécessaire pour que la formation d'un précipité de AgBr devienne impossible dans les conditions du problème donné. Pour cela, cherchons d'abord à l'aide de l'équation du produit de solubilité de AgBr la concentration maximale des ions Ag^+ pour laquelle le précipité de AgBr ne se forme pas :

$$[Ag^+]\cdot[Br^-] = 7{,}7\cdot 10^{-13} \text{ et } [Ag^+] = 7{,}7\cdot 10^{-13}\cdot 0{,}01 = 7{,}7\cdot 10^{-11} \text{ ion-g/l}$$

Cherchons ensuite à l'aide de l'équation de la constante d'instabilité du complexe la concentration des ions $S_2O_3^{--}$ pour laquelle la concentration des ions Ag^+ a la valeur trouvée ($7{,}7\cdot 10^{-11}$ ion-g/l) :

$$\frac{[Ag^+]\cdot[S_2O_3^{--}]}{[AgS_2O_3]^-} = \frac{7{,}7\cdot 10^{-11}\cdot[S_2O_3^{--}]}{10^{-2}} = 1\cdot 10^{-13}$$

et

$$[S_2O_3^{--}] = \frac{1\cdot 10^{-15}}{7{,}7\cdot 10^{-11}} = 1{,}3\cdot 10^{-5} \text{ ion-g/l}$$

Le calcul montre qu'il suffit d'un excès insignifiant de $Na_2S_2O_3$ pour empêcher la précipitation de AgBr. Cet excès est pratiquement toujours présent dans la solution de ce sel complexe. Contrairement à ce qui se passe pour la précipitation du bromure d'argent, on ne pourrait empêcher la précipitation de l'iodure d'argent qu'avec un excès de $Na_2S_2O_3$ 7 fois plus grand que la concentration des ions complexes (10^{-2} ion-g/l), et celle du sulfure d'argent qu'avec un excès de $Na_2S_2O_3$ 9 000 fois plus grand.

Il est clair qu'il ne se formera pas de précipité de AgBr par action de KBr sur ce sel complexe, alors que l'action de KI et de H_2S provoquera la formation d'un précipité de AgI et de Ag_2S, comme on l'observe expérimentalement.

Dans les réactions étudiées ci-dessus, la destruction des complexes se produisait par fixation de l'ion central en un sel peu soluble. Cette destruction des complexes peut aussi être due à la formation d'autres complexes encore plus solides. Ainsi, si on fait agir KCN

sur une solution de $[Ag(NH_3)_2]Cl$, on a :

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2KCN = K[Ag(CN)_2] + KCl + 2NH_3$$

ou

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2CN^- = [Ag(CN_2)]^- + 2NH_3$$

La destruction des complexes peut également se produire par fixation des coordinats correspondants. Si on fait agir un acide quelconque, H_2SO_4 par exemple, sur une solution du sel complexe de cuivre $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ de couleur bleu foncé, cette couleur vire au bleu pâle. Cela provient du fait que les ions $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ qui déterminent la couleur en question sont détruits par suite de l'interaction des molécules NH_3 avec les ions H^+, ce qui amène à la formation des ions complexes NH_4^+ plus stables ; la couleur bleu pâle de la solution doit être attribuée à la présence d'ions Cu^{++}.

La réaction a pour équation :

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2(NH_4)_2SO_4$$

ou

$$[Cu(NH_3)_4]^{++} + 4H^+ = Cu^{++} + 4NH_4^+$$

Les complexes dans lesquels les ligands sont des anions d'acides très faibles peuvent être détruits par l'acidification de la solution, ce qui est dû à la formation de molécules non dissociées de l'acide correspondant. Cela s'observe par exemple dans le cas de complexes formés par des cations de métaux lourds et de certains composés organiques à caractère acide (les phénols, la diméthylglyoxime, les colorants du type alizarine, etc.).

Il en résulte qu'il *n'y a pas de différence de principe entre les sels doubles et les sels complexes.* Ces deux classes de composés ne sont que les types extrêmes des composés d'ordre supérieur, entre lesquels il y a en fait toutes les transitions : de la dissociation pratiquement complète du complexe (sel double typique) jusqu'à l'absence pratiquement complète de celle-ci (sel complexe typique).

§ 49. Importance des composés complexes pour l'analyse

La formation des complexes a pour conséquence que beaucoup de réactions des ions entrant dans la composition de ces composés cessent de réussir. Ce fait doit être pris en considération dans l'analyse, faute de quoi on pourrait obtenir des résultats inexacts.

Ainsi, les composés organiques dont les molécules contiennent des groupements $>CHOH$, tels que différents sucres, les acides tartrique et citrique, le glycérol, etc., forment des complexes avec de nombreux cations qui cessent de ce fait d'être précipités par les ions OH^-. Ils ne sont pas non plus précipités par certains autres réactifs employés en analyse. C'est pourquoi, avant de commencer

une analyse, il faut éliminer les corps organiques du produit à analyser, d'autant plus qu'ils peuvent être des colloïdes protecteurs empêchant la coagulation de certains précipités.

Les corps organiques s'éliminent par oxydation en chauffant le produit étudié avec un mélange de HNO_3 et de H_2SO_4 concentrés.

Cependant, si la formation des complexes peut empêcher l'analyse, elle peut aussi la faciliter considérablement. Donnons-en quelques exemples.

1. La présence d'ions Fe^{+++} dans la solution peut fréquemment gêner la recherche de certains autres ions, par exemple Co^{++}, Ti^{++++}, etc. Dans ce cas, au lieu d'éliminer les ions Fe^{+++} sous forme d'un composé peu soluble, $Fe(OH)_3$ par exemple, il est plus commode d'effectuer la recherche de l'ion considéré en additionnant à Fe^{+++} de l'acide tartrique ou de l'acide citrique avec lesquels il forme un complexe stable. On obtient par là le même effet que par précipitation de Fe^{+++}, à savoir que la concentration de ce dernier dans la solution diminue tellement qu'elle ne gêne plus la recherche des ions qui nous intéressent. Au lieu d'acide tartrique ou citrique, on peut ajouter de l'acide phosphorique ou du fluorure d'ammonium, avec lesquels l'ion Fe^{+++} forme respectivement les complexes $[Fe(PO_4)_2]^{---}$ et $[FeF_6]^{---}$.

2. Dans l'analyse systématique des cations du IVème groupe, les ions Cu^{++} et Cd^{++} se trouvent dans la solution après séparation des autres cations. Or, la réaction la plus caractéristique de l'ion Cd^{++} qui donne un précipité jaune vif de CdS par action de H_2S, est gênée par l'ion Cu^{++}, car celui-ci forme avec H_2S un précipité noir de CuS. Il faut donc éliminer l'ion Cu^{++} de la solution d'une façon ou de l'autre. On peut y arriver en réduisant les ions Cu^{++} en cuivre métallique par des métaux tels que Al, Zn ou Fe qui ne réduisent pas l'ion Cd^{++} en milieu acide.

Mais il est beaucoup plus simple d'engager les ions Cu^{++} et Cd^{++} dans les cyanures complexes solubles $[Cu(CN)_4]^{---}$ et $[Cd(CN)_4]^{--}$ en ajoutant KCN à la solution étudiée *. La concentration des ions cuivre dans la solution diminue alors tellement que le produit de solubilité du sulfure de cuivre ne peut plus être atteint. Par contre, l'ion $[Cd(CN)_4]^{--}$, moins stable, libère assez d'ions Cd^{++} pour qu'il se forme un précipité de CdS par action de H_2S.

Ainsi, la *réaction de* Cd^{++} *avec* H_2S, *qui n'est pas spécifique par elle-même, le devient suffisamment si elle s'effectue en présence de* KCN.

3. On peut simplifier l'analyse des cations du IVème groupe en ajoutant à la solution contenant Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++} et Pb^{++} du glycérol $CH_2OH—CHOH—CH_2OH$ avec lequel tous ces ions, sauf

* Lors de la formation du complexe $Cu[(CN)_4]^{---}$, l'ion Cu^{++} est réduit en Cu^{+}. V. l'équation de la réaction au § 71, point 5.

Cd^{++}, forment des ions complexes qui ne précipitent pas par les bases. Si, après avoir ajouté du glycérol, on fait agir la soude caustique sur la solution étudiée, l'ion Cd^{++} est séparé sous forme de $Cd(OH)_2$. Les autres cations peuvent être identifiés par leurs réactions spécifiques sur des portions séparées de la solution, dans la mesure où les complexes présents dans la solution fournissent des concentrations en ions simples suffisantes pour que ces réactions se produisent (ou à condition que ces complexes puissent être détruits par addition d'un acide).

Le procédé étudié, qui consiste *à empêcher les réactions secondaires par un moyen dissimulant les ions gênants* (Fe^{+++}, Cu^{++}) *en les entraînant dans des complexes assez stables*, est souvent utilisé en analyse. Il a une grande importance pratique, car il permet d'identifier de nombreux ions par la méthode fractionnée, là où toute autre méthode ne le permettrait pas.

L'importance des composés complexes pour l'analyse ressort encore plus du fait que leurs réactions de formation sont très sensibles et spécifiques de certains ions. C'est ainsi qu'on identifie l'ion Fe^{+++} par action de $K_4[Fe(CN)_6]$ en obtenant le bleu de Prusse $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$; l'ion Cu^{++} sous forme des composés complexes $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ou $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, l'ion Co^{++} sous forme des sels complexes $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ ou $Co[Hg(CNS)_4]$, l'ion Ni^{++} sous forme du sel complexe en présence de réactif organique appelé diméthylglyoxime, et ainsi de suite.

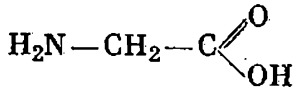
Les composés complexes formés des différents cations et des réactifs organiques appartiennent en général au type *sels complexes internes* * et présentent un intérêt particulier pour la chimie analytique.

Les propriétés de former des sels propres aux composés organiques dépendent de la présence dans leurs molécules de groupements atomiques déterminés doués de propriétés acides. Tels sont par exemple les groupements —COOH, —OH, =NOH, =NH, $—NH_2$, $—SO_3H$, etc. Les atomes d'hydrogène de ces groupements sont capables, dans certaines conditions, d'être remplacés par des ions métalliques. Si, en plus de ces groupements acides, la molécule du composé organique comporte un autre groupement pouvant jouer le rôle de coordinat pour un cation donné, ce dernier peut, en remplaçant l'atome d'hydrogène dans le groupement acide, se fixer par une liaison de coordinence au groupement coordiné. Il se forme alors un sel complexe interne.

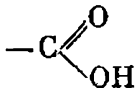
Un exemple très simple est fourni par le glycocollate de cuivre, c'est-à-dire le sel de cuivre d'acide aminoacétique (glycocolle), de

* Nom générique des composés ayant la structure des sels mais qui ne sont pas des électrolytes. (*N.d.R.*)

formule

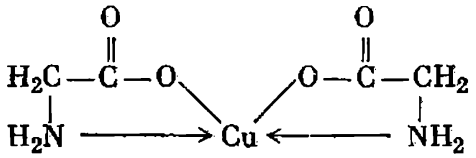


qui, outre le groupement acide



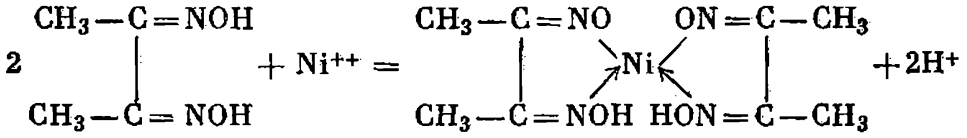
contient un groupement aminé H_2N— capable de se coordiner avec l'ion Cu^{++}.

Conformément à ce qui vient d'être dit, la structure du glycocollate de cuivre répond à la formule



Dans ce composé, l'ion Cu^{++} possède toutes les propriétés d'un ion dont toutes les liaisons de coordinence sont occupées.

Le composé formé par l'ion Ni^{++} avec la diméthylglyoxime, appelé diméthylglyoxime de nickel, est également un sel complexe interne ; sa réaction de formation peut être représentée par l'équation



diméthylglyoxime — diméthylglyoxime de nickel

On voit, par l'équation de la réaction, qu'outre le remplacement de deux atomes d'hydrogène des groupements acides =NOH de deux molécules de diméthylglyoxime par l'ion Ni^{++}, celui-ci est uni par une liaison de coordinence à deux atomes d'azote des deux autres groupements =NOH.

Il ressort des exemples donnés que les molécules des sels complexes internes ont une structure cyclique *. Ces sels ont un grand intérêt en chimie analytique, car, en règle générale, *ils sont peu solubles dans l'eau, vivement colorés et se dissocient très faiblement en ions.*

Il est très important que la possibilité de formation de sels complexes internes soit souvent liée à des propriétés spécifiques de ces cations, ce que l'on ne constate pas pour les sels typiques. Ce fait favorise la spécificité d'action des réactifs organiques.

---

* Les complexes hétérocycliques s'appellent *chélates*. Les sels complexes internes sont un cas particulier de ces composés chélatés.

L'expérience montre que les précipités caractéristiques de l'ion Ni^{++}, dans la majorité des cas colorés en rouge, sont formés non seulement par la diméthylglyoxime, mais aussi par d'autres composés organiques (dioximes) dont la molécule contient le groupement atomique

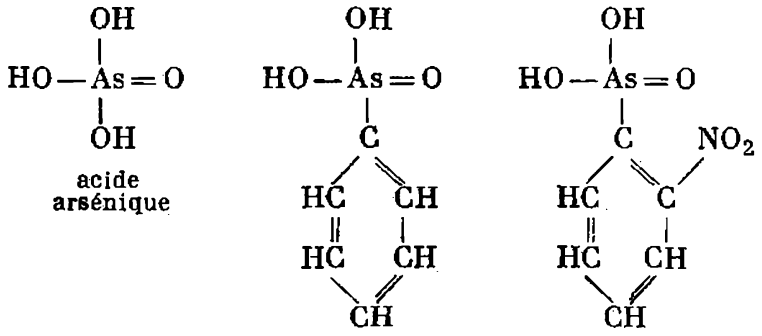
$$\begin{array}{c} -C=NOH \\ | \\ -C=NOH \end{array}$$

Ce groupement est donc spécifique de l'ion Ni^{++}. Il existe des groupements spécifiques analogues pour de nombreux autres ions.

L'expérience montre que les propriétés analytiques des réactifs contenant un groupement spécifique donné dépendent, dans une certaine mesure, des radicaux auxquels il est lié. Aussi parvient-on parfois, en modifiant ces radicaux, à améliorer considérablement les propriétés d'un réactif donné, en augmentant sa spécificité ou sa sensibilité.

Etant donné la quantité énorme de composés organiques et la possibilité de modifier leur structure et la composition de leurs molécules des façons les plus diverses en y introduisant tels ou tels groupements, la chimie organique ouvre aux analystes des perspectives extrêmement vastes dans le domaine de la recherche de nouveaux réactifs spécifiques et extra-sensibles de différents ions.

Montrons-le par l'exemple suivant, emprunté aux travaux de V. Kouznetsov et I. Alimarine. L'acide arsénique précipite en milieu acide la majorité des cations tri et tétravalents. Si on substitue un radical phényle $-C_6H_5$ à un de ses groupements hydroxyles, on obtient l'acide phénylarsinique qui possède un grand pouvoir sélectif. Il ne précipite en présence d'acides minéraux que les ions zirconium, hafnium, étain (IV), niobium, tantale et (incomplètement) titane. Si on remplace ensuite dans la molécule de l'acide phénylarsinique l'atome d'hydrogène du noyau benzénique situé en position *ortho* * par un groupement nitro ($-NO_2$), nous obtenons l'acide *o*-nitrophénylarsinique qui est un réactif absolument spécifique de l'ion Sn^{++++} (en présence d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique, il ne précipite que ce cation)



* C'est-à-dire sur l'atome de C voisin de celui auquel est fixé le radical de l'acide arsénique.

On a déjà indiqué (§ 8) que le premier à employer des réactifs organiques en analyse minérale fut M. Ilinski qui proposa en 1884 le composé organique, appelé α-nitroso-β-naphtol, comme réactif de l'ion Co^{++}. Cependant, l'emploi des réactifs organiques ne s'est largement répandu qu'après les recherches classiques de L. Tchougaev qui a mis au premier plan le problème de l'étude des propriétés analytiques des complexes internes organiques et qui a proposé la réaction de l'ion Ni^{++} avec la diméthylglyoxime (1905), qui reste encore la réaction de choix pour le cation Ni^{++}.

Pendant la période de plus de soixante ans on a découvert une très grande quantité de réactifs organiques précieux pour différents ions, réactifs qui ont trouvé, à côté des moyens servant à dissimuler les ions, une extension toute particulière dans l'analyse à la touche. La recherche de réactifs organiques est actuellement une des orientations les plus fécondes et les plus importantes de l'analyse qualitative. Les réactifs organiques ont également une grande importance en analyse quantitative. De nombreux savants font des recherches sur la théorie de l'action des réactifs organiques et leur utilisation pratique en analyse.

Quand on parle de l'importance des composés complexes en analyse, il faut noter également l'influence de la formation des complexes sur les propriétés acide-base et sur les propriétés oxydo-réductrices des composés qui forment des complexes.

Si l'anion d'un acide faible est fixé sous forme de complexe, sa liaison avec les ions H^+ s'affaiblit et on obtient un acide plus fort que l'acide initial. Ainsi, l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ forme un acide beaucoup plus fort qu'il ne l'est lui-même en présence d'ions Mg^{++} qui fixent les anions $C_2O_4^{--}$ dans un complexe. De même, les propriétés acides de l'acide borique H_3BO_3 se renforcent en présence de glycérol ou de glucose, et ainsi de suite.

Si on ajoute un fluorure quelconque à une solution d'un sel d'aluminium, il se forme un complexe stable $[AlF_6]^{---}$ qui fait diminuer la tendance du cation Al^{+++} à s'unir aux ions OH^-. De ce fait, le degré d'hydrolyse du sel d'aluminium s'abaisse. On pourrait donner beaucoup d'exemples semblables.

Les propriétés oxydo-réductrices des composés sont également modifiées par la formation des complexes. En général, l'activité chimique des oxydants (ou des réducteurs) diminue par suite de l'abaissement de leur concentration dans la solution. Par exemple, l'ion Fe^{+++} perd sa capacité d'oxyder les ions I^- en I_2 quand on lui ajoute un fluorure quelconque du fait que Fe^{+++} est fixé en complexe stable $[FeF_6]^{---}$. De façon analogue, l'activité réductrice de l'acide oxalique diminue fortement en présence d'un excès d'acide molybdique H_2MoO_4 qui forme avec l'acide oxalique le complexe $[H_2C_2O_4 \cdot MoO_3]$; de ce fait, $H_2C_2O_4$ perd son aptitude à être oxydé par le permanganate.

On connaît cependant des cas où la formation des complexes entraîne une augmentation de l'activité oxydante de certains composés, ce qui peut parfois être utilisé en analyse.

Ainsi, Mo^{VI}, quand il entre dans la composition de l'acide molybdique H_2MoO_4, et des molybdates simples, n'est pas capable d'oxyder la benzidine $H_2N - C_6H_4 - C_6H_4 - NH_2$. Mais s'il entre dans la composition de l'acide phosphomolybdique $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$, qui est un acide complexe, il oxyde facilement la benzidine. Nous utiliserons cette propriété par la suite pour la recherche de l'anion correspondant à l'acide phosphorique (PO_4^{---}).

Rappelons enfin que la formation des complexes peut également servir à faire passer en solution certains composés peu solubles (§ 28).

§ 50. Réactions d'oxydo-réduction

On entendait autrefois par oxydation la fixation d'oxygène ou l'enlèvement d'hydrogène à une substance donnée et par réduction les processus inverses. Mais l'étude ultérieure de cette question a montré qu'il existe beaucoup de réactions auxquelles l'oxygène et l'hydrogène ne prennent pas part et qui n'en doivent pas moins être considérées comme des processus d'oxydo-réduction. Les notions d'« oxydation » et de « réduction » étaient ainsi devenues vagues et indéterminées. Seule la théorie électronique de la structure de la matière leur a donné un sens défini. Le premier savant à appliquer la théorie électronique au domaine des phénomènes chimiques fut L. Pissarjevski qui formula en 1913 les conceptions modernes sur les processus d'oxydo-réduction.

Du point de vue de la théorie électronique, *on entend par réactions d'oxydo-réduction tous les processus chimiques où il y a transfert d'un électron de certains atomes ou ions à d'autres.* Telle est par exemple la réaction :

$$Sn^{++} + 2Fe^{+++} = Sn^{++++} + 2Fe^{++}$$

La nature des modifications qui se produisent dans cette réaction consiste en la perte de deux électrons par les ions Sn^{++} qui se transforment en ions Sn^{++++}, ce qui peut être représenté schématiquement par l'équation

$$Sn^{++} - 2e = Sn^{++++} \qquad (1)$$

Les électrons perdus par les ions Sn^{++} sont gagnés par les deux ions Fe^{+++} dont la charge diminue :

$$2Fe^{+++} + 2e = 2Fe^{++} \qquad (2)$$

On peut montrer expérimentalement que la réaction considérée donne effectivement lieu à un transfert d'électrons. Mettons des solutions 0,1 M de $FeCl_3$ et de $SnCl_2$, acidulées par de l'acide chlorhydri-

que afin d'élever leur conductibilité électrique, dans des récipients différents (fig. 28, *1* et *2*) et réunissons-les par un « pont électrolytique », c'est-à-dire par un tube en U (*3*) rempli d'une solution de KCl, à travers lequel les ions diffusent d'un récipient dans l'autre. Plongeons ensuite dans chacune des solutions une électrode de platine et relions-les extérieurement par un fil en intercalant dans le circuit un voltamètre sensible (*4*). Le déplacement de l'aiguille du voltamètre indique qu'il est apparu un courant électrique dans le circuit

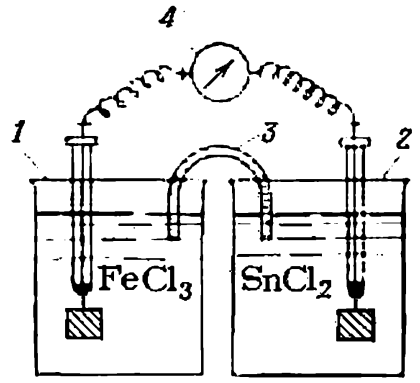


Fig. 28. Pile galvanique:
1, *2*—récipients; *3*—pont électrolytique; *4*—voltamètre

extérieur de la pile galvanique et permet de trouver le sens du courant. Dans le cas envisagé, les électrons se déplacent dans le circuit extérieur de la solution de $SnCl_2$ contenue dans le récipient *2* vers la solution de $FeCl_3$ contenue dans le récipient *1*. Si, au bout d'un certain temps, on étudie les deux solutions à l'aide des réactifs appropriés, il apparaît que des ions Sn^{++++} se sont formés dans la solution de $SnCl_2$ et des ions Fe^{++} dans la solution de $FeCl_3$.

Cela prouve qu'il se produit effectivement dans les récipients *2* et *1* les processus représentés ci-dessus par les équations (1) et (2), et qu'on observe le transfert d'électrons des ions Sn^{++} aux ions Fe^{+++}. Si on additionne ces équations membre à membre, on obtient l'équation globale de la réaction qui se produit dans la pile galvanique:

$$Sn^{++} + 2Fe^{+++} = Sn^{++++} + 2Fe^{++}$$

Les ions Cl^- ne subissent aucune modification dans le fonctionnement de la pile galvanique, ils se déplacent seulement du vase *1* au vase *2* par l'intermédiaire du pont, en réalisant un transport de courant dans le circuit intérieur.

Un courant électrique peut aussi apparaître lors des autres réactions d'oxydo-réduction si on les réalise dans un élément galvanique.

Chacun de ces éléments possède une force électromotrice déterminée (f.é.m.) qui mesure la tendance des substances qui participent à la réaction à perdre ou à gagner des électrons ; elle présente donc un grand intérêt du point de vue chimique. Nous reviendrons par la suite à l'étude de la f.é.m. (§ 61).

Comme l'oxygène est un métalloïde typique, ses atomes tendent à gagner des électrons. Une substance qui se combine à l'oxygène (qui s'oxyde) lui fournit donc des électrons. *Tous les processus chimiques dans lesquels des atomes ou des ions quelconques perdent des électrons sont considérés comme des oxydations. Au contraire, la réduction, processus inverse de l'oxydation, est caractérisée par le gain d'électrons.* Ainsi, dans l'équation étudiée ci-dessus, les ions Sn^{++} sont oxydés en Sn^{++++} et les ions Fe^{+++} sont réduits en Fe^{++}. Donnons encore quelques exemples de processus d'oxydo-réduction * :

$$2Cu + O_2 = 2CuO \quad (4e)$$

$$Cu + Cl_2 = CuCl_2 \quad (2e)$$

$$2I^- + Cl_2 = I_2 + 2Cl^- \quad (2e)$$

La perte d'électrons par les atomes ou les ions qui s'oxydent entraîne l'augmentation des charges positives ou la diminution des charges négatives **. Ainsi, dans les exemples donnés, les atomes de Cu en s'oxydant se transforment en ions Cu^{++}, les ions Sn^{++} en ions Sn^{++++}, les ions I^- en I_2 électroneutre, etc. Mais les charges des ions sont égales à leur valence qui est considérée comme positive dans le cas d'ions chargés positivement et comme négative dans le cas d'ions chargés négativement. Il doit donc y avoir lors de l'oxydation une augmentation de la valence positive ou une diminution de la valence négative des éléments intéressés. Comme les nombres négatifs sont d'autant plus grands que leur valeur absolue est plus faible, on peut dire qu'*en cas d'oxydation, la valence augmente toujours.*

---

* Les flèches indiquent les transferts d'électrons dans la réaction.

** Il s'agit ici des charges des ions simples qui entrent dans la composition des substances réagissantes. Les ions complexes peuvent ne pas avoir leur charge modifiée par oxydation. Ainsi, les charges des ions SO_3^{--} et SO_4^{--} sont identiques, bien que le dernier ion soit le produit d'oxydation du premier. Ce n'est qu'en tenant compte des charges de l'atome de soufre qui sont dans ce cas respectivement de +4 et de +6 que nous comprenons qu'il y a ici aussi augmentation de la charge à cause de l'oxydation.

Dans les exemples ci-dessus, la valence du cuivre dans CuO (+2), de l'étain dans Sn^{++++} (+4) et de l'iode libre I_2 (0) est plus élevée que celle du cuivre métallique (0), des ions Sn^{++} (+2) et des ions I^- (—1).

Au contraire, *dans la réduction il se produit une diminution de la valence et une augmentation des charges négatives des ions ou une diminution de leurs charges positives.*

Dans les réactions, les électrons ne restent pas à l'état libre, mais passent des atomes ou ions à d'autres ; aussi l'oxydation d'une substance s'accompagne-t-elle toujours de la réduction d'une autre. Ces processus ne peuvent être conçus l'un sans l'autre.

Une substance qui provoque l'oxydation d'une autre en se réduisant en même temps s'appelle *oxydant*. Inversement, une substance qui s'oxyde dans les réactions en provoquant la réduction d'une autre s'appelle *réducteur*.

Il ressort de tout ce qui vient d'être dit que le *rôle de l'oxydant dans les réactions consiste à capter des électrons et celui du réducteur à les libérer.*

Comme les électrons ne restent pas à l'état libre, le *nombre des électrons cédés par le réducteur doit être égal au nombre des électrons gagnés par l'oxydant.* Ce fait peut être utilisé pour trouver les coefficients des équations des réactions d'oxydo-réduction. On détermine le nombre d'électrons perdus ou gagnés par la modification du *nombre d'oxydation* des éléments correspondants dans la réaction. On peut, en général, établir la valence en partant des données suivantes :

1) l'hydrogène et les métaux ont presque toujours un nombre d'oxydation positif, celui de l'hydrogène étant égal à +1 ;

2) l'oxygène a en général le nombre d'oxydation —2 (les exceptions étant très rares) ;

3) la valence des autres éléments peut être aussi bien négative que positive ;

4) la somme des nombres d'oxydation des atomes (ions) constituant une molécule ainsi que le nombre d'oxydation des atomes des éléments libres sont considérés comme égaux à zéro.

Cherchons, à titre d'exemple, le nombre d'oxydation de l'azote dans HNO_3:

Valence de 1 atome d'hydrogène	+1
» de 3 atomes d'oxygène	—6
Pour 1 atome d'azote	+5
Au total	0

Le nombre d'oxydation de Cr dans $K_2Cr_2O_7$ est égal à +6 (2K = = +2, 7O = —14, 2Cr = +12) ; le nombre d'oxydation de Mn dans l'ion MnO_4^- est +7 (4 O = —8, la somme de ces nombres vaut à —7), etc.

Etablissons l'équation de la réaction d'oxydation de $FeSO_4$ par action de HNO_3 en présence de H_2SO_4. Ecrivons d'abord les formules des substances réagissantes et des produits de la réaction considérée :

$$FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NO + H_2O$$

Choisissons maintenant les coefficients. Comme le nombre d'oxydation de Fe dans $FeSO_4$ est égal à $+2$ et dans $Fe_2(SO_4)_3$ à $+3$, l'ion fer perd 1 électron dans la réaction. En même temps, l'atome (ion) d'azote voit son nombre d'oxydation passer de $+5$ (dans HNO_3) à $+2$ (dans NO). Ainsi, la redistribution des électrons qui se produit dans la réaction peut être représentée par le schéma :

$$\begin{array}{l|l} 2Fe^{++} - 2e = 2Fe^{+++} & 3 \\ N^{+V} + 3e = N^{+II} & 2 \end{array}$$

On a pris le coefficient 2 pour Fe^{++} parce que l'équation moléculaire de la réaction considérée ne peut avoir moins de deux ions fer, sinon on obtiendrait un nombre fractionnaire de molécules de $Fe_2(SO_4)_3$.

Pour que le nombre d'électrons perdus soit égal à celui d'électrons gagnés, il faut multiplier la première des égalités écrites par 3 et la deuxième par 2, comme cela est indiqué par les chiffres placés à droite du trait vertical. En d'autres termes, il doit entrer dans la réaction 6 molécules de $FeSO_4$ et 2 molécules de HNO_3 :

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + H_2O$$

Choisissons maintenant les coefficients relatifs à H_2SO_4 et à H_2O. 3 molécules de $Fe_2(SO_4)_3$, obtenues dans la réaction, contiennent 9 anions SO_4^{--}, alors que 6 molécules de $FeSO_4$ que nous avons prises n'en contiennent que 6. Il doit donc y avoir 3 molécules supplémentaires de H_2SO_4. Mais puisque celles-ci contiennent 6 ions hydrogène et qu'il y a encore 2 ions hydrogène dans 2 molécules de HNO_3, il se formera 4 molécules d'eau.

L'équation de la réaction est donc en définitive :

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Pour vérifier si cette équation est correcte, faisons le compte du nombre d'atomes (ions) d'oxygène dans le membre droit et dans le membre gauche :

Dans le membre gauche : $6 \cdot 4 + 2 \cdot 3 + 3 \cdot 4 = 42$
» » droit : $3 \cdot 12 + 2 + 4 = 42$

L'équation est donc correcte. Récrivons-la sous sa forme ionique :

$$6Fe^{++} + 6SO_4^{--} + 2H^+ + 2NO_3^- + 6H^+ + 3SO_4^{--} =$$
$$= 6Fe^{+++} + 9SO_4^{--} + 2NO + 4H_2O$$
$$6Fe^{++} + 8H^+ + 2NO_3^- = 6Fe^{+++} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

et enfin

$$3Fe^{++} + 4H^{+} + NO_3^{-} = 3Fe^{+++} + NO\uparrow + 2H_2O$$

Etablissons encore l'équation de la réaction d'oxydation de $Mn(NO_3)_2$ en $HMnO_4$ par le dioxyde de plomb en présence d'acide nitrique :

$$Mn(NO_3)_2 + PbO_2 + HNO_3 \longrightarrow HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

$$\begin{array}{r|l} Mn^{++} - 5e = Mn^{+VII} & 2 \\ Pb^{+IV} + 2e = Pb^{++} & 5 \end{array}$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + HNO_3 \longrightarrow 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Dans le membre gauche de l'équation : 12 + 10 + 18 = 40 atomes (ions) d'oxygène
» droit » 8 + 30 + 2 = 40 » » »

L'équation est correcte.

L'équation ionique de la réaction est la suivante :

$$2Mn^{++} + 5PbO_2 + 4H^{+} = 2MnO_4^{-} + 5Pb^{++} + 2H_2O$$

Donnons encore quelques exemples de déduction d'équations des réactions d'oxydo-réduction :

1) $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + I_2 + H_2O$

$$\begin{array}{r|l} 2I^{-} - 2e = I_2 & 3 \\ 2Cr^{+VI} + 6e = 2Cr^{+++} & 1 \end{array}$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 7H_2O$$

2) $KMnO_4 + H_2S + HCl \longrightarrow MnCl_2 + KCl + S + H_2O$

$$\begin{array}{r|l} S^{--} - 2e = S & 5 \\ Mn^{+VII} + 5e = Mn^{++} & 2 \end{array}$$

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 6HCl = 2MnCl_2 + 2KCl + 5S\downarrow + 8H_2O$$

3) $CoS + HNO_3 \longrightarrow Co(NO_3)_2 + S + NO + H_2O$

$$\begin{array}{r|l} S^{--} - 2e = S & 3 \\ N^{+V} + 3e = N^{+II} & 2* \end{array}$$

$$3CoS + 8HNO_3 = 3Co(NO_3)_2 + 3S + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

4) $Mn(NO_3)_2 + NaBiO_3 + HNO_3 \longrightarrow HMnO_4 + Bi(NO_3)_3 + NaNO_3 + H_2O$

$$\begin{array}{r|l} Mn^{++} - 5e = Mn^{+VII} & 2 \\ Bi^{+V} + 2e = Bi^{+++} & 5 \end{array}$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5NaNO_3 + 7H_2O$$

---

* On prend 8 et non 2 comme coefficient de HNO_3, car il faut encore 6 molécules de HNO_3 pour former 3 molécules de $Co(NO_3)_2$.

$$5)\ MnO(OH)_2 + Na_2CO_3 + KClO_3 \longrightarrow Na_2MnO_4 + KCl + H_2O + CO_2$$

$$\begin{array}{r|l} Mn^{+IV} - 2e = Mn^{+VI} & 3 \\ Cl^{+V} + 6e = Cl^{-} & 1 \end{array}$$

$$3MnO(OH)_2 + 3Na_2CO_3 + KClO_3 = 3Na_2MnO_4 + KCl + 3H_2O + 3CO_2\uparrow$$

$$6)\ As_2S_3 + HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$$

Dans l'établissement de cette équation, il faut tenir compte que la molécule de As_2S_3 perd en tout 28 électrons, car

$$2As^{+III} - 2\cdot 2e = 2As^{+V}$$

$$3S^{-II} - 3\cdot 8e = 3S^{+VI}$$

Ainsi, nous avons :

$$\begin{array}{r|l} As_2S_3 - 28e = 2As^{+V} + 3S^{+VI} & 3 \\ N^{+V} + 3e = N^{+II} & 28 \end{array}$$

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO\uparrow$$

Il convient de noter qu'on se heurte parfois à des difficultés en utilisant la méthode qui vient d'être étudiée pour le choix des coefficients dans le cas des réactions d'oxydo-réduction. Etudions par exemple l'oxydation du chrome (III) en ions CrO_4^{--} par l'eau oxygénée en milieu alcalin. Le chrome (III) existe en milieu alcalin sous forme de chromites, $KCrO_2$ par exemple. De ce fait, on peut écrire :

$$KCrO_2 + H_2O_2 + KOH \longrightarrow K_2CrO_4 + H_2O$$

Dans cette réaction, Cr^{+III} (qui se transforme en Cr^{+VI}) cède des électrons et c'est évidemment H_2O_2, oxydant dans cette réaction, qui en gagne. Comme le nombre d'oxydation de l'hydrogène dont l'atome contient un seul électron ne peut être supérieur à +1, il faut poser le nombre d'oxydation de l'oxygène dans H_2O_2 égal à —1. Or, la formule développée de l'eau oxygénée

$$H - O - O - H$$

montre que l'oxygène est ici aussi divalent, mais qu'une partie des liaisons de valence est utilisée pour lier les atomes d'oxygène entre eux. Il est évident que nous n'avons tenu compte que des valences servant à faire la liaison avec les atomes d'hydrogène, ce qui nous avait donné pour l'oxygène un nombre d'oxydation ne correspondant pas à la réalité. On peut éviter ces difficultés si on prête attention au fait que H_2O_2, acide faible, doit donner des anions O_2^{--} lors de dissociation. Dans la réaction, chacun de ces anions se transforme en 2 ions O^{--} qui servent à la formation de molécules de H_2O et d'anions CrO_4^{--}. Deux ions O^{--} contiennent en tout 4 électrons en excès. Le

schéma de redistribution des électrons peut donc s'écrire:

$$\begin{array}{r|l} Cr^{+III} - 3e = Cr^{+VI} & 2 \\ O_2^{--} + 2e = 2O^{--} & 3 \end{array}$$

D'où nous tirons l'équation de la réaction étudiée

$$2KCrO_2 + 3H_2O_2 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + 4H_2O$$

ou

$$2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 2OH^- = 2CrO_4^{--} + 4H_2O$$

Nous rencontrerons les mêmes difficultés dans le cas des réactions d'oxydation par le persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ et de réduction par l'acide oxalique $H_2C_2O_4$. Les indications concernant l'établissement des équations des réactions correspondantes seront données par la suite.

On peut éviter toutes ces difficultés en utilisant la *méthode* dite *iono-électronique* pour établir les équations des réactions d'oxydo-réduction. Il a été indiqué ci-dessus (p. 256) que tout processus d'oxydo-réduction peut servir de source de courant s'il se produit dans une pile galvanique. Il faut pour cela que l'oxydant et le réducteur soient séparés l'un de l'autre, c'est-à-dire qu'ils se trouvent dans des récipients différents, mais qu'ils puissent échanger des électrons. Dans l'un des récipients se produit la réaction d'oxydation du réducteur et dans l'autre la réaction de réduction de l'oxydant (qui reçoit les électrons donnés par le réducteur par l'intermédiaire du fil métallique). Si on écrit séparément les équations des réactions qui se déroulent dans ces récipients et que, en équilibrant le nombre d'électrons cédés et le nombre d'électrons gagnés, on additionne les équations membre à membre, on obtient l'équation globale du processus d'oxydo-réduction.

C'est ainsi qu'on établit les équations des réactions d'oxydo-réduction par la méthode iono-électronique.

Examinons quelques exemples:

1. Etablissons d'abord l'équation ionique de la réaction d'oxydation des ions I^- par les ions Fe^{+++}. Le processus d'oxydation des ions I^- en I_2 qui se déroule dans une des cellules de la pile galvanique, répond à l'équation

$$2I^- - 2e = I_2$$

Dans l'autre cellule, les ions Fe^{+++} en gagnant des électrons sont réduits en Fe^{++}:

$$Fe^{+++} + e = Fe^{++}$$

Pour équilibrer le nombre d'électrons cédés et le nombre d'électrons acceptés, multiplions la deuxième équation par 2 et addition-

nons les deux équations membre à membre :

$$2I^- - 2e = I_2$$
$$2Fe^{+++} + 2e = 2Fe^{++}$$
$$2I^- + 2Fe^{+++} = I_2 + 2Fe^{++}$$

Telle est l'équation ionique de la réaction d'oxydation de l'ion I^-.

2. Etudions la réaction d'oxydation des ions $C_2O_4^{--}$ par les ions MnO_4^- en milieu acide. Le réducteur est ici $C_2O_4^{--}$ qui s'oxyde dans la réaction en CO_2. Cette réaction peut être représentée par l'équation

$$C_2O_4^{--} - 2e = 2CO_2 \qquad (1)$$

En gagnant les électrons, l'oxydant, les ions MnO_4^-, est réduit en cations Mn^{++} :

$$MnO_4^- + H^+ + e \longrightarrow Mn^{++} + H_2O$$

Ce schéma n'est pas exact parce que le nombre d'atomes de H et de O est différent dans les deux membres. Pour les équilibrer, on note que l'oxygène de l'ion MnO_4^- est fixé par les ions hydrogène en molécules de H_2O. Pour fixer 4 atomes de O, il faut 8 ions H^+ et on obtiendra 4 molécules de H_2O. On peut donc écrire :

$$MnO_4^- + 8H^+ + e \longrightarrow Mn^{++} + 4H_2O$$

Le nombre d'atomes des éléments figurant dans le schéma est maintenant équilibré. Mais ce schéma est encore inexact du fait que le nombre de charges est différent dans ses deux membres. La somme des charges des ions du membre gauche du schéma est égale à $-1 + 8 - 1 = +6$, alors que dans le membre droit elle n'est que de $+2$. Pour que le nombre de charges soit le même dans les deux membres, il faut évidemment prendre pour le membre gauche non pas un mais 5 électrons, car $-1 + 8 - 5 = +2$. La réaction de réduction de l'oxydant (les ions MnO_4^-) en cations Mn^{++} est donc :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{++} + 4H_2O \qquad (2)$$

Pour que le nombre d'électrons cédés par les ions $C_2O_4^{--}$ soit égal au nombre d'électrons captés par MnO_4^-, multiplions l'équation (1) par 5 et l'équation (2) par 2, puis additionnons-les membre à membre :

$$5C_2O_4^{--} - 10e = 10CO_2$$
$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e = 2Mn^{++} + 8H_2O$$
$$5C_2O_4^{--} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{++} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

Pour vérifier, calculons le nombre d'atomes d'oxygène et celui de charges dans les deux parties de l'équation ionique obtenue :

Nombre de charges . . . . . $-10 - 2 + 16 = +4$
Nombre d'atomes d'oxygène . . $20 + 8 = 20 + 8$

L'équation est donc correcte.

On voit, par cet exemple, qu'*on n'a pas besoin de connaître la valence des éléments avec cette méthode d'établissement des équations des réactions*, puisque la recherche du nombre d'électrons perdus ou gagnés se réduit à une opération purement arithmétique où on calcule et où on équilibre la somme globale des charges dans les deux membres des équations partielles (1) et (2). Or, si nous avions établi cette équation par la méthode des variations de valence, nous aurions obtenu pour le carbone une valence (+3) ne correspondant pas à la réalité, puisque, comme on le sait, le carbone est tétravalent ici aussi.

La méthode iono-électronique est précieuse aussi par le fait que nous avons affaire non pas à des ions hypothétiques, comme Mn^{+VII} ou Cr^{+VI}, mais aux ions existant réellement dans la solution, MnO_4^- ou CrO_4^{--}, etc.

3. Établissons l'équation de la réaction d'oxydation de l'ion Cr^{+++} en ion $Cr_2O_7^{--}$ par action de l'ion persulfate $S_2O_8^{--}$. On peut écrire pour le réducteur:

$$2Cr^{+++} \longrightarrow Cr_2O_7^{--}$$

Il semblerait qu'il faut enlever les atomes d'oxygène en défaut à l'oxydant, c'est-à-dire aux ions $S_2O_8^{--}$. Mais il ne faut pas oublier que la méthode étudiée part de la conception du déroulement de la réaction dans l'élément de pile où les ions Cr^{+++} et $S_2O_8^{--}$ se trouvent dans des récipients différents. On ne peut donc prendre comme source d'oxygène que de l'eau. L'équation partielle pour le réducteur sera donc * :

$$2Cr^{+++} + 7H_2O - 6e = Cr_2O_7^{--} + 14H^+$$

Pour l'oxydant, $S_2O_8^{--}$, nous écrivons:

$$S_2O_8^{--} + 2e = 2SO_4^{--}$$

D'où

$$\begin{array}{c} 2Cr^{+++} + 7H_2O - 6e = Cr_2O_7^{--} + 14H^+ \\ 3S_2O_8^{--} + 6e = 6SO_4^{--} \\ \hline 2Cr^{+++} + 3S_2O_8^{--} + 7H_2O = Cr_2O_7^{--} + 6SO_4^{--} + 14H^+ \end{array}$$

Le décompte des charges $+6 - 6 = -2 - 12 + 14$ montre que l'équation a été correctement établie.

4. Établissons aussi l'équation de la réaction d'oxydation des ions CrO_2^- en CrO_4^{--} par action de l'eau oxygénée en milieu alcalin.

---

* Le décompte des charges pour cette équation est le suivant:

$$+6 - (-6) = -2 + 14$$

L'enlèvement d'un électron équivaut à l'augmentation de la charge d'une unité.

Pour le réducteur, c'est-à-dire les ions CrO_2^-, nous avons :

$$CrO_2^- \longrightarrow CrO_4^{--}$$

Pour les raisons indiquées plus haut, nous emprunterons deux atomes d'oxygène en défaut à deux molécules de H_2O :

$$CrO_2^- + 2H_2O \longrightarrow CrO_4^{--} + 4H^+$$

La somme des charges des ions du membre gauche du schéma est égale à —1 et celle du membre droit à +2. En tant que réducteur l'ion CrO_2^- libère des électrons dans la réaction et la perte d'un électron équivaut à l'acquisition d'une charge positive. Pour équilibrer le nombre d'électrons dans les deux membres du schéma, il faut augmenter la charge du membre gauche de +3, c'est-à-dire enlever 3 électrons ; alors :

$$CrO_2^- + 2H_2O - 3e = CrO_4^{--} + 4H^+$$

On peut prendre pour l'oxydant H_2O_2 :

$$H_2O_2 + 2e = 2OH^-$$

D'où

$$\begin{array}{c} 2CrO_2^- + 4H_2O - 6e = 2CrO_4^{--} + 8H^+ \\ 3H_2O_2 + 6e = 6OH^- \\ 8H^+ + 8OH^- = 8H_2O \\ \hline 2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 2OH^- = 2CrO_4^{--} + 4H_2O \end{array}$$

La nécessité de la troisième équation est due au fait que la réaction s'effectue en milieu alcalin et que les ions H^+ formés ne restent pas à l'état libre, mais sont fixés par les ions OH^- de la base.

On peut obtenir ces mêmes équations si on prend les ions OH^- comme source d'oxygène dans la transformation des ions CrO_2^- en CrO_4^{--}. Mais il faut le faire de la façon suivante :

$$CrO_2^- + 4OH^- - 3e = CrO_4^{--} + 2H_2O$$

et non ainsi

$$CrO_2^- + 2OH^- - 2e = CrO_4^{--} + 2H^+$$

car les ions H^+ ne peuvent être obtenus par action des ions OH^-.

5. Dans l'exemple ci-dessus, l'oxydant était H_2O_2. Mais vis-à-vis de certains oxydants très puissants tels que $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $MnO(OH)_2$, l'eau oxygénée se comporte comme un réducteur en s'oxydant jusqu'à la libération d'oxygène O_2 selon l'équation

$$H_2O_2 - 2e = O_2\uparrow + 2H^+$$

Etablissons l'équation de la réaction de réduction des ions MnO_4^- en ions Mn^{++} par action de H_2O_2 en milieu acide :

$$\begin{array}{c} 5H_2O_2 - 10e = 5O_2 + 10H^+ \\ 2MnO_4^- + 16H^+ + 10e = 2Mn^{++} + 8H_2O \\ \hline 2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{++} + 5O_2\uparrow + 8H_2O \end{array}$$

6. Oxydation du sulfure d'hydrogène par les ions MnO_4^- en milieu acide :

$$5H_2S - 10e = 5S + 10H^+$$
$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e = 2Mn^{++} + 4H_2O$$
$$5H_2S + 2MnO_4^- + 6H^+ = 2Mn^{++} + 5S\downarrow + 4H_2O$$

7. Oxydation des ions I^- par les ions $Cr_2O_7^{--}$ en milieu acide :

$$6I^- - 6e = 3I_2$$
$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{+++} + 7H_2O$$
$$6I^- + Cr_2O_7^{--} + 14H^+ = 3I_2 + 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

8. Dissolution de FeS dans HNO_3 :

$$FeS - 3e = Fe^{+++} + S$$
$$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$$
$$FeS + NO_3^- + 4H^+ = Fe^{+++} + S\downarrow + NO\uparrow + 2H_2O$$

9. Oxydation des ions Mn^{++} en MnO_4^- par action de $NaBiO_3$:

$$2Mn^{++} + 8H_2O - 10e = 2MnO_4^- + 16H^+$$
$$5NaBiO_3 + 30H^+ + 10e = 5Na^+ + 5Bi^{+++} + 15H_2O$$
$$2Mn^{++} + 5NaBiO_3 + 14H^+ = 2MnO_4^- + 5Na^+ + 5Bi^{+++} + 7H_2O$$

10. Oxydation des ions Mn^{++} en MnO_4^- par action de l'ion $S_2O_8^{--}$:

$$2Mn^{++} + 8H_2O - 10e = 2MnO_4^- + 16H^+$$
$$5S_2O_8^{--} + 10e = 10SO_4^{--}$$
$$2Mn^{++} + 5S_2O_8^{--} + 8H_2O = 2MnO_4^- + 10SO_4^{--} + 16H^+$$

QUESTIONS ET PROBLÈMES

1. En quoi se manifeste la différence entre sels doubles et sels complexes ?

2. L'une des réactions caractéristiques de l'ion Fe^{+++} est la formation, par action du thiocyanate d'ammonium NH_4CNS, du thiocyanate de fer * $Fe(CNS)_3$ qui donne à la solution une couleur rouge sang. Pourquoi une solution de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ se colore-t-elle par action du réactif indiqué et une solution de $K_3[Fe(CN)_6]$ ne le fait-t-elle pas ?

3. La solution de $K_3[Fe(CN)_6]$ réagit avec les sels de Fe^{II} selon l'équation

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 3FeSO_4 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4$$

Ecrire l'équation ionique de cette réaction.

4. Déterminer : a) les charges des ions complexes ; b) les coordinences des atomes centraux et leurs charges dans les composés suivants :

$K_2[PtCl_6]$; $H[AuCl_4]$; $[Co(NH_3)_6]SO_4$; $Na_3[Co(NO_2)_6]$

5. Suivre la variation : a) de la charge des complexes ; b) de la composition de la sphère de coordination externe dans la série des composés :

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$; $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$; $[Co(NO_2)_6]K_3$

* Ainsi que divers complexes thiocyaniques de fer trivalent (v. p. 242).

Comment variera la conductibilité électrique de solutions de même concentration molaire dans la série indiquée?

6. Deux composés ayant la même formule empirique, $PtCl_2Br_2 \cdot 4NH_3$, réagissent différemment avec une solution de $AgNO_3$. L'un d'eux donne un précipité de AgCl et l'autre un précipité de AgBr. Expliquer cette différence et écrire la formule de coordination de chacun des composés.

7. Par action de quels réactifs met-on en évidence la différence entre deux isomères correspondant à la formule empirique $CoBrSO_4 \cdot 5NH_3$?

8. Comment la présence des produits de la dissociation propre des complexes retentit-elle sur la marche des réactions de précipitation?

9. De quels facteurs dépend la formation ou la non-formation d'un précipité par action des différents réactifs qui précipitent l'ion Ag^+ sur divers sels complexes d'argent?

10. Calculer les concentrations des ions Ag^+ dans des solutions 0,1 M des sels complexes suivants: $[Ag(NH_3)_2]NO_3$; $Na[AgS_2O_3]$; $K[Ag(CN)_2]$.

Réponse: $5{,}5 \cdot 10^{-3}$ M; $1 \cdot 10^{-7}$ M; $2{,}9 \cdot 10^{-8}$ M.

11. En utilisant les résultats obtenus dans le problème précédent, montrer s'il y a formation d'un précipité de $AgBrO_3$ ($Ps = 5{,}8 \cdot 10^{-5}$) et de AgI par action d'une solution 0,2 M de $Na[AgS_2O_3]$ sur des volumes égaux: a) d'une solution 0,2 M de $KBrO_3$; b) d'une solution 0,2 M de KI.

12. Pour obtenir le sel complexe $K[Ag(CN)_2]$, on fait agir sur une solution de $AgNO_3$ un *excès* de KCN. Quelle doit être la concentration (en excès) de KCN dans la solution pour que le précipité de AgI ne puisse se former quand on mélange des volumes égaux de solutions 0,2 M de $K[Ag(CN)_2]$ et de KI?

Réponse: $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ M et davantage.

13. Si on traite par KCN une solution du complexe amminé de cadmium $[Cd(NH_3)_4]SO_4$, il se transforme en cyanure de cadmium complexe. Ecrire l'équation de la réaction sous forme moléculaire et ionique et expliquer pourquoi la réaction se déroule ainsi.

14. Par action des bases, l'ion Cd^{++} forme un précipité blanc de $Cd(OH)_2$ et par action de H_2S un précipité jaune de CdS. Mais si à la solution du sel de cadmium on ajoute d'abord un excès de KCN et qu'on fasse agir ensuite les réactifs indiqués, le précipité ne se forme alors que par action de H_2S et non par celle des bases. Expliquer ce fait.

15. Pourquoi, malgré la très faible concentration des ions Ag^+ dans la solution de $K[Ag(CN)_2]$, se forme-t-il une grande quantité de Ag_2S par action de H_2S?

16. Comment dissimuler la présence d'ions Fe^{+++} dans le cas où ils gênent la recherche d'un autre ion? Donner d'autres exemples de procédés de masquage des ions gênants.

17. Pour la détermination quantitative du nickel dans les aciers, on dissout une prise d'essai d'acier dans HCl et, après oxydation des ions Fe^{++} en Fe^{+++} par l'acide nitrique, on ajoute de l'acide tartrique (ou citrique) à la solution. Après quoi, on alcalinise la solution par l'ammoniaque et on précipite l'ion Ni^{++} par la diméthylglyoxime (p. 252). On filtre le précipité obtenu, on le lave et on le sèche à 120° (ou on le calcine). D'après le poids de précipité et sa formule, on trouve la quantité de nickel contenue dans l'acier. Quel rôle l'addition d'acide tartrique ou citrique joue-t-elle dans la précipitation du nickel?

18. Qu'est-ce qu'un sel complexe interne? Ecrire les formules développées du glycocollate de cuivre et de la diméthylglyoxime de nickel.

19. Pourquoi les réactions de formation des sels complexes internes ont-elles une grande importance pour l'analyse?

20. Quelles perspectives la recherche de réactifs organiques de différents ions ouvre-t-elle à la chimie analytique?

21. Etablir les équations ioniques des réactions suivantes et indiquer quels ions et atomes s'y oxydent et lesquels se réduisent :

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu \downarrow$$

$$Ag_2SO_4 + 2FeSO_4 = 2Ag \downarrow + Fe_2(SO_4)_3$$

$$2KI + Br_2 = 2KBr + I_2$$

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = Hg_2Cl_2 \downarrow + SnCl_4$$

Quelles modifications de la valence des atomes qui s'oxydent et qui se réduisent ont lieu dans les réactions indiquées ?

22. Choisir les coefficients des réactions d'oxydo-réduction suivantes et indiquer quelles substances y sont des oxydants et lesquelles des réducteurs :

$$FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

$$KMnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow KNO_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

$$H_2O_2 + KI + HCl \longrightarrow I_2 + KCl + H_2O$$

$$MnO(OH)_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + H_2O + O_2 \uparrow$$

$$KClO_3 + FeCl_2 + HCl \longrightarrow KCl + FeCl_3 + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + HI$$

$$CuS + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO \uparrow + H_2O + S \downarrow$$

$$As_2S_5 + HNO_3 \longrightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO \uparrow + H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + H_2S \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + S \downarrow + H_2O$$

$$KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2S \longrightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + S \downarrow + H_2O$$

$$KMnO_4 + KCrO_2 + H_2O \longrightarrow K_2CrO_4 + MnO(OH)_2 \downarrow$$

23. En appliquant la méthode iono-électronique, transformer les schémas suivants en équations des réactions ioniques :

$$Fe^{++} + NO_3^- + H^+ \longrightarrow Fe^{+++} + NO \uparrow + H_2O$$

$$Mn^{++} + PbO_2 + H^+ \longrightarrow MnO_4^- + Pb^{++} + H_2O$$

$$ClO_3^- + SO_3^{--} + H^+ \longrightarrow Cl^- + SO_4^{--} + H_2O$$

$$I^- + NO_2^- + H^+ \longrightarrow I_2 + NO \uparrow + H_2O$$

$$Cr^{+++} + S_2O_8^{--} + H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^{--} + SO_4^{--} + H^+$$

RÉACTIONS ET ANALYSE DES CATIONS DU TROISIÈME GROUPE

§ 51. Caractéristiques générales

Le troisième groupe analytique des cations comprend les ions des métaux suivants : aluminium, chrome, fer, manganèse, zinc, cobalt, nickel et autres. *Ces cations se distinguent de ceux du premier et du deuxième groupe en ce que leurs sulfures sont pratiquement insolubles*

dans l'eau, mais se dissolvent dans les acides dilués ou sont décomposés par l'eau avec formation d'hydroxydes solubles dans les acides.

Par suite de leur solubilité dans les acides, les sulfures des cations du IIIème groupe ne peuvent précipiter par action du sulfure d'hydrogène en solution acide. En solution neutre, H_2S ou bien ne précipite pas les sulfures des cations du troisième groupe ou bien les précipite incomplètement (Zn^{++}).

Cela s'explique par le fait que H_2S *en tant qu'acide faible forme si peu d'ions* S^{--} *dans la solution que le produit de solubilité de la plus grande partie des sulfures des cations du IIIème groupe n'est pas atteint. Par contre, si on substitue à* H_2S *un de ses sels solubles qui dissocient très fortement, on obtient la précipitation complète des cations du IIIème groupe*, par exemple:

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S = MnS \downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

Aussi effectue-t-on la séparation des cations du troisième groupe par H_2S à un pH $\geqslant$ 7,2 (par exemple en présence d'un tampon ammoniacal de pH 8 à 9) ou *par action du sulfure d'ammonium* $(NH_4)_2S$, *réactif général du troisième groupe* *.

Le réactif général précipite dans les conditions convenables (voir § 52) la majorité des cations du IIIème groupe sous forme de sulfures correspondants: Fe_2S_3, FeS, MnS, NiS et CoS. Les ions Al^{+++} et Cr^{+++} font exception: leurs hydroxydes $Al(OH)_3$ et $Cr(OH)_3$ sont les moins solubles; ce sont eux qui précipitent par action de $(NH_4)_2S$. Outre Al^{+++} et Cr^{+++}, beaucoup d'autres cations du troisième groupe (qui ne sont pas étudiés dans ce manuel) précipitent sous forme d'hydroxydes (par exemple Be^{++}, Sc^{+++}, La^{+++}, Zr^{++++}).

Les cations du troisième groupe analytique qui précipitent sous forme de sulfures sont situés au centre de la quatrième grande période du système périodique des éléments de Mendéléev, c'est-à-dire là où la troisième couche électronique des atomes des éléments correspondants se complète, en passant de 8 à 18 électrons. De ce fait les cations énumérés ont des couches électroniques externes incomplètes (v. *Tableau 3*). Exception: l'ion Zn^{++} qui a une couche complétée à 18 électrons; mais cet ion occupe par ses propriétés (son aptitude à être précipité par l'acide sulfhydrique) une place intermédiaire entre les cations du IIIème et du IVème groupe.

Les cations du IIIème groupe analytique, précipités par le réactif général à l'état d'hydroxydes, sont (à l'exception de Cr^{+++} et Be^{++}) situés dans les groupes III à V du système périodique dans les petites périodes ou dans la première moitié des grandes. Comme les cations des deux premiers groupes, ils ont des couches externes complétées à l'octet (sauf Cr^{+++}).

* L'explication théorique de tous ces faits importants pour l'analyse est donnée aux §§ 39 et 40.

A la position dans la classification périodique des éléments, qui forment le troisième groupe analytique, sont dues une série de propriétés qui ont une grande importance pour l'analyse et permettent de distinguer ce groupe du Ier et du IIème groupe analytique. Arrêtons-nous sur les suivantes.

1. *Valence des ions.* Dans les groupes analytiques considérés plus haut nous avons étudié les cations des éléments des groupes I et II du système périodique. Ces éléments ne donnent chacun qu'un oxyde dont dérivent les sels et se trouvent dans les solutions sous forme d'ions n'ayant toujours qu'une seule valence déterminée. Par contre, les cations du troisième groupe analytique sont formés d'éléments appartenant à des groupes très différents du système périodique * (II, III, VI, VII et VIII). Parmi eux, seuls les éléments des groupes II et III, le zinc et l'aluminium, ont une valence constante et forment les cations Zn^{++} et Al^{+++}. Au contraire, les éléments des groupes VI (chrome), VII (manganèse), VIII (fer, cobalt, nickel) ont plusieurs degrés d'oxydation et peuvent donc figurer dans les solutions sous forme d'ions à plusieurs valences. C'est ainsi que tous les éléments énumérés (à l'exception du nickel et du cobalt **) forment des cations divalents (dans les sels du protoxyde) et des cations trivalents (dans les sels de l'oxyde). On sait que les ions de valences différentes présentent des réactions différentes. Mais tous ces ions ne sont pas stables. Les ions Mn^{+++} et Cr^{++} sont très instables et, dans les conditions de l'analyse, se transforment facilement en Mn^{++} et Cr^{+++}. C'est pourquoi nous ne les étudierons pas. Par contre, les deux cations fer, Fe^{++} et Fe^{+++}, sont assez stables. Nous allons étudier les cations Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Co^{++} et Ni^{++}.

2. *Caractère chimique des oxydes et des hydroxydes correspondants.* Le Ier et le IIème groupe analytique comportent les cations des métaux alcalins et alcalino-terreux dont les caractères métalliques sont le plus nettement accusés. Cela se manifeste par exemple par le fait que les hydroxydes qu'ils forment appartiennent (à l'exception de celui de magnésium) aux bases les plus fortes et les plus hydrosolubles.

Mais quand on passe aux groupes situés plus à droite dans le système périodique, les propriétés métalliques des éléments qui s'y trouvent s'affaiblissent graduellement, tandis que les propriétés métalloïdes se renforcent pour atteindre leur maximum pour les éléments du groupe VII dans la deuxième moitié des grandes périodes. De ce

* Si on considère également ceux des cations du troisième groupe qui ne sont étudiés dans ce livre, il apparaît que ce groupe comprend des ions des éléments de tous les groupes du système périodique, sauf des groupes I et 0.

** Le cobalt (III) ne peut exister dans les solutions que sous forme d'ions complexes. Le nickel (III) ne forme que l'oxyde Ni_2O_3 et l'hydroxyde correspondant $Ni(OH)_3$.

fait, les hydroxydes des éléments du troisième groupe analytique ou bien sont des bases faibles et peu solubles dans l'eau, ou bien présentent un caractère amphotère, ou bien sont même des acides typiques. Conformément à la règle générale, la fonction acide se trouve le plus fortement marquée pour les éléments des groupes VI et VII du système périodique lorsque ces éléments sont à leur degré d'oxydation le plus élevé. Ainsi, le chrome, élément du groupe VI, forme les oxydes CrO, Cr_2O_3 et CrO_3. Le premier d'entre eux, le protoxyde de chrome CrO, est un oxyde basique. L'hydroxyde chromeux $Cr(OH)_2$ est une base faible et ne forme de sels qu'avec les acides. Le sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 a déjà un caractère amphotère dans la mesure où il forme des sels non seulement avec les acides, mais aussi avec les bases, par exemple $CrCl_3$, $KCrO_2$. Quant à CrO_3 (anhydride chromique), c'est un oxyde acide auquel correspond l'acide chromique H_2CrO_4 et l'acide dichromique $H_2Cr_2O_7$. Il résulte de ce qui vient d'être dit que le chrome (III) peut exister en solution soit sous forme de cations Cr^{+++}, soit sous forme d'anions CrO_2^-, les premiers prédominant en milieu acide et les seconds en milieu alcalin (voir § 45). Le chrome (VI) existe en solution exclusivement sous forme d'anions CrO_4^{--} (milieu alcalin) ou $Cr_2O_7^{--}$ (milieu acide).

De même, parmi les oxydes de manganèse MnO, Mn_2O_3, MnO_2, MnO_3 et Mn_2O_7, les deux premiers sont basiques et les trois derniers acides. Aux oxydes acides correspondent l'acide manganeux H_2MnO_3, l'acide manganique H_2MnO_4 et l'acide permanganique $HMnO_4$. Parmi les ions dérivés du manganèse, nous étudierons le cation Mn^{++} et l'anion MnO_4^- (ion permanganate). Bien que ce dernier, de même que les anions CrO_4^{--} et $Cr_2O_7^{--}$, soit étudié et recherché dans l'analyse des anions en solution, les réactions principales de ces trois anions seront étudiées en même temps que les réactions des cations Mn^{++} et Cr^{+++} auxquels ils sont étroitement liés.

Les hydroxydes de fer, de cobalt et de nickel, éléments du groupe VIII du système périodique, sont des bases faibles.

Les hydroxydes d'aluminium et de zinc sont amphotères ; on utilise cette propriété pour les séparer de la majorité des autres cations du troisième groupe.

3. *Hydrolyse des sels.* Comme les propriétés basiques des hydroxydes formés par les cations du troisième groupe sont faiblement marquées, les sels correspondants doivent être plus ou moins fortement hydrolysés. L'hydrolyse des sels des acides forts se traduit par le fait que les *solutions de ces sels ont une réaction plus ou moins acide* ($pH < 7$). On peut se faire une idée approximative de l'ordre de valeurs du pH des solutions de divers sels d'après les données du *Tableau 10* où figurent les pH de début de précipitation de différents hydroxydes dans des solutions de leurs sels, calculés à partir des valeurs correspondantes des produits de solubilité.

Par exemple, du fait que la précipitation de $Fe(OH)_3$ dans une solution 0,01 M de $FeCl_3$ commence pour pH 2,2, on peut conclure que le pH de cette solution doit être inférieur à 2,2. Aux fortes concentrations, l'acidité de la solution de sels ferriques doit être encore plus grande. Ainsi, le pH d'une solution 1 M de $FeCl_3$ ou de $Fe_2(SO_4)_3$ ne peut dépasser la valeur 1,5 pour laquelle commence dans ce cas la précipitation de $Fe(OH)_3$. De même que les sels ferriques, les sels d'aluminium et de chrome (III) doivent avoir une réaction fortement acide dans la mesure où la précipitation de $Al(OH)_3$ à partir de solutions de sels 0,01 M commence pour pH 3,8 et celle de $Cr(OH)_3$ pour pH 4,6. Les solutions de sels de cobalt, de nickel, de manganèse et de zinc ne doivent avoir, par contre, qu'une réaction très faiblement acide. Toutes ces conclusions fondées sur le calcul de pH de début de précipitation des hydroxydes, malgré leur caractère approximatif, sont (sauf de rares exceptions) confirmées par l'expérience. Ainsi, d'après les données de Tananaev, le pH des solutions 0,01 M de sels de cobalt, de nickel, de manganèse (II) et de zinc se trouve autour de 6, alors que les sels de fer (III) ont, à la même concentration, un pH $\approx$ 2, ceux d'aluminium un pH compris entre 2 et 4 et ceux de chrome (III) un pH compris entre 2 et 3.

Pour empêcher une hydrolyse pouvant conduire à la formation de précipités de sels basiques ou d'hydroxydes lors de la conservation des solutions, on leur ajoute tels ou tels acides. Par exemple, on acidifie toujours les solutions de sels ferriques et ferreux ainsi que les solutions de $AlCl_3$. Aussi le pH de ces solutions est-il en général inférieur ou égal à l'unité.

Du fait de grandes différences entre les valeurs de pH des solutions de différents sels, la détermination du pH de la solution étudiée peut parfois servir d'indice confirmant la présence (ou l'absence) de tel ou tel ion dans la solution.

En ce qui concerne les sels d'acides très faibles, par exemple H_2S, H_2CO_3, HCN, leur hydrolyse va parfois, dans le cas de sels de chrome (III) et d'aluminium, si loin que le sel correspondant ne peut exister en solution aqueuse. Aussi, si lors de l'action d'un réactif quelconque, il y a dans la solution des ions formant un sel entièrement hydrolysé, on obtient à la place de celui-ci un hydroxyde correspondant.

4. *Propriétés oxydo-réductrices.* Dans l'étude des cations du Ier et du IIème groupe analytique, nous n'avons rencontré que des réactions d'échange. Les réactions d'oxydo-réduction ne sont pas employées dans l'analyse des cations de ces groupes car la valence des éléments qui fournissent ces cations est constante. Mais le IIIème groupe analytique contient une série d'éléments qui ont une valence variable. En conséquence, les réactions d'oxydo-réduction sont amplement utilisées dans l'analyse des cations du IIIème groupe.

Elles sont particulièrement importantes pour la recherche et la séparation du manganèse, du chrome et du fer.

Il est évident que les oxydants seront les ions (ou les composés) dans lesquels l'élément correspondant est à sa valence maximale. Tels sont, par exemple, MnO_4^-, CrO_4^{--} (ou $Cr_2O_7^{--}$), Fe^{+++}, etc., dans la mesure où ils sont capables, en gagnant des électrons, de se réduire en ions (ou composés) de valence inférieure, respectivement Mn^{++}, Cr^{+++}, Fe^{++}, etc. Par contre, ces derniers ions sont des réducteurs, capables de s'oxyder, c'est-à-dire de céder des électrons à un oxydant convenable. Les substances ou les ions dans lesquels un élément donné a une valence intermédiaire peuvent être des oxydants dans certaines réactions et des réducteurs dans d'autres. C'est ainsi que les composés du manganèse (IV), MnO_2 ou $MnO(OH)_2$, peuvent, d'une part, oxyder des substances telles que H_2O_2 ou les nitrites et, d'autre part, être oxydés par action de PbO_2 et de certains autres oxydants en $HMnO_4$ qui correspond au manganèse heptavalent.

5. *Aptitude à la formation des complexes.* Il a été indiqué au § 47 que la tendance à la formation des complexes est principalement le fait des éléments situés au centre des grandes périodes du système de Mendéléev. Il est donc clair que les processus de formation des complexes doivent jouer aussi un rôle important dans l'analyse des cations du IIIème groupe analytique. L'analyse systématique des cations de ce groupe utilise l'aptitude des cations Co^{++}, Ni^{++} et Zn^{++} à former des complexes amminés $[Co(NH_3)_6]^{++}$, $[Zn(NH_3)_6]^{++}$ et $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ par addition d'un excès d'ammoniaque. La réaction s'effectue en présence de NH_4Cl pour que le produit de solubilité de l'hydroxyde de manganèse ne soit pas dépassé et que l'ion Mn^{++} reste en solution avec les complexes indiqués. Dans ces conditions, les ions Fe^{+++}, Al^{+++} et Cr^{+++} précipitent complètement sous forme d'hydroxydes, puisque leurs produits de solubilité se trouvent dépassés, même pour pH $\sim$ 9 créé dans le mélange $NH_4OH + NH_4Cl$ (v. *Tableau 10*), et que dans les conditions de l'expérience ces cations ne donnent pas de complexes amminés. On peut ainsi diviser le troisième groupe en deux sous-groupes par action d'un mélange d'ammoniaque et d'un sel ammoniacal. On peut faire agir à la place d'ammoniaque une base organique, la pyridine C_5H_5N donnant avec les ions Mn^{++}, Zn^{++}, Ni^{++} et Co^{++} des complexes de composition $[Me(C_5H_5N)_2]^{++}$ qui restent dans la solution. En même temps, la présence de pyridine amène le pH de la solution à la valeur 6,5 pour laquelle (comme le montre le *Tableau 10*), les ions Fe^{+++}, Al^{+++} et Cr^{+++} précipitent entièrement sous forme d'hydroxydes.

La formation de cyanures, de thiocyanates et de mercurithiocyanates * complexes est également d'une grande importance. On

* Tels sont par exemple les sels complexes de composition $Co[Hg(CNS)_4]$ et $Zn[Hg(CNS)_4]$.

utilise ces composés pour la recherche des ions fer, zinc et cobalt. Il en est de même des complexes formés par certains cations du troisième groupe avec des réactifs organiques : diméthylglyoxime, α-nitroso-β-naphtol, etc.

Enfin, nous rencontrerons aussi dans l'étude des réactions des cations du troisième groupe l'utilisation des complexes pour dissimuler les ions gênant telle ou telle réaction.

§ 52. Action du réactif général

La précipitation des cations du IIIème groupe (voir § 39) peut se faire soit par le sulfure d'hydrogène, soit par le sulfure d'ammonium $(NH_4)_2S$ qui est leur réactif général. Comme toujours dans le cas de la précipitation de sels d'acides faibles, une des conditions essentielles est la création d'un pH convenable de la solution. Dans la précipitation par le sulfure d'hydrogène, les calculs montrent que pour précipiter assez complètement tous les cations du IIIème groupe, il faut amener la solution à un pH $\geqslant$ 7,2. Comme les solutions de sels des cations du IIIème groupe ont un pH $<$ 7 et que, de plus, les ions H^+ s'accumulent dans la solution au cours de la réaction du type

$$Zn^{++} + H_2S \rightleftarrows ZnS + 2H^+$$

il faut mettre dans la solution un mélange tampon qui maintient le pH pratiquement constant (pas inférieur à 7,2), malgré l'accumulation d'ions H^+. Parmi les mélanges employés le plus souvent dans l'analyse, le seul qui convienne parfaitement au cas considéré est le tampon ammoniacal de pH = 8-9 (selon le rapport des concentrations de NH_4OH et de NH_4Cl).

Il peut sembler à première vue que, pour la précipitation par le sulfure d'ammonium, il ne faut pas créer un pH convenable de la solution, puisque la solution de $(NH_4)_2S$, du fait de son hydrolyse à $\sim$ 100 % pour la première dissociation

$$(NH_4)_2S + H_2O = NH_4HS + NH_4OH$$

est elle-même un mélange tampon de pH 9,25 (p. 229). Mais en réalité, il n'en est pas ainsi. De façon analogue à ce qui se passe pour la précipitation des cations du IIème groupe (§ 33), il faut non seulement introduire dans la solution un mélange tampon de pH convenable, mais aussi maintenir la valeur de ce pH pratiquement constante, c'est-à-dire obtenir un pouvoir tampon suffisant. En effet, l'impossibilité de se borner dans ce cas à ajouter $(NH_4)_2S$ à la solution est confirmée par les considérations suivantes :

1. Les solutions de sels des cations du IIIème groupe ont du fait de leur hydrolyse une réaction acide ; en outre, dans l'analyse systé-

matique, on introduit HCl dans la solution lors de la précipitation des cations du IVème et du Vème groupe par le sulfure d'hydrogène.

Si on ajoutait $(NH_4)_2S$ à cette solution si fortement acide, une grande quantité en serait dépensée improductivement pour la neutralisation des acides et il se dégagerait du sulfure d'hydrogène toxique dans l'atmosphère :

$$(NH_4)_2S + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S \uparrow$$

2. L'équation écrite ci-dessus ne prévoit pas l'hydrolyse de $(NH_4)_2S$, à la suite de laquelle les solutions de ce sel sont en réalité des mélanges $NH_4OH + NH_4HS$. Si on tient compte de ce fait, on doit récrire la réaction sous forme ionique de la façon suivante :

$$NH_4OH + HS^- + 2H^+ = H_2S \uparrow + H_2O + NH_4^+$$

Elle montre que l'interaction du sulfure d'ammonium et des acides s'accompagne de consommation de NH_4OH et d'accumulation d'ions NH_4^+.

Le même phénomène se produit lors de la précipitation des cations du IIIème groupe :

$$Me^{++} + NH_4OH + HS^- = MeS \downarrow + H_2O + NH_4^+$$

Par conséquent, bien que par elle-même la solution de $(NH_4)_2S$ contienne des quantités égales de molécules de NH_4OH et d'ions NH_4^+, cette égalité des concentrations est détruite au cours des réactions indiquées. Le rapport des concentrations tombe au-dessous de l'unité et, par conséquent, le pH est inférieur à la valeur 9,25, ce qui ressort de l'équation (§ 16) :

$$pH = 14 - 4{,}75 + \log \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}$$

Si cette diminution du pH est importante, c'est-à-dire si le pouvoir tampon de la solution est insuffisant, la précipitation des cations du IIIème groupe peut se trouver incomplète.

3. Il faut remarquer aussi que les solutions de $(NH_4)_2S$ contiennent souvent des impuretés, par exemple, des polysulfures : $(NH_4)_2S_2$, etc., qui se forment par suite de l'oxydation du sulfure d'ammonium par l'oxygène de l'air. Par action des acides, les polysulfures se décomposent avec formation de soufre :

$$(NH_4)_2S_2 + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S \uparrow + S \downarrow$$

La souillure des précipités de sulfures par le soufre est également indésirable.

Tout ce qui vient d'être exposé montre qu'il ne convient pas de faire agir le sulfure d'ammonium directement sur la solution acide, bien qu'elle ait le pH nécessaire. Il faut d'abord neutraliser les acides

par l'ammoniaque. L'addition de celle-ci pouvant provoquer la précipitation de l'ion Mg^{++}, on ajoute aussi une quantité de NH_4Cl suffisante pour que le pH de la solution ne dépasse pas 9,3. En d'autres termes, avant d'ajouter $(NH_4)_2S$, il faut introduire dans la solution un tampon ammoniacal augmentant le pouvoir tampon de la solution à tel point que l'accumulation des ions NH_4^+ et la consommation de NH_4OH au cours de la précipitation des cations du IIIème groupe ne puissent modifier sensiblement son pH.

L'addition de NH_4Cl est utile aussi par le fait que ce réactif est un électrolyte coagulant qui permet de coaguler les solutions colloïdales de sulfures dont la plupart, surtout NiS, sont susceptibles de former ces solutions. Le chauffage des solutions pendant la précipitation favorise également la coagulation.

Si la précipitation se fait dans ces conditions (§ 39), les cations du IIIème groupe, à l'exception des ions Al^{+++} et Cr^{+++}, précipitent entièrement à l'état de sulfures. Les ions Al^{+++} et Cr^{+++} précipitent sous forme d'hydroxydes $Al(OH)_3$ et $Cr(OH)_3$, qui sont moins solubles que les sulfures correspondants ; aussi leurs produits de solubilité sont-ils atteints avant ceux des sulfures et ce sont donc les hydroxydes (et non les sulfures) qui précipitent.

Il a été indiqué plus haut que la précipitation des cations du troisième groupe se fait en milieu faiblement alcalin, plus précisément à pH 9. Il faut noter qu'*il ne faut pas que le milieu soit fortement alcalin*, car dans la solution fortement alcaline : a) l'ion Mg^{++} précipiterait entièrement avec les cations du IIIème groupe ; b) les hydroxydes amphotères d'aluminium et de chrome (III) obtenus dans la réaction se dissoudraient avec formation d'ions AlO_2^- et CrO_2^- qui resteraient dans la solution avec les cations du Ier et du IIème groupe.

Ainsi, la *précipitation des cations du IIIème groupe par le réactif général* $(NH_4)_2S$ *se fait en présence de* NH_4OH *et de* NH_4Cl *à* pH $\approx$ 9. *Les sulfures de tous les cations du IIIème groupe à l'exception de ceux d'aluminium et de chrome (III) précipitent entièrement. Les cations du Ier et du IIème groupe restent dans la solution avec l'excès de* $(NH_4)_2S$ *et d'autres composés de l'ammonium.*

La solution de $(NH_4)_2S$ peut contenir souvent des ions SO_4^{--} comme impuretés, par suite de l'oxydation des ions S^{--} par l'oxygène de l'air. D'autre part, la solution de $(NH_4)_2S$ ainsi que l'ammoniaque utilisée pour la neutralisation des acides libres peuvent contenir des ions CO_3^{--} en tant qu'impuretés (du fait de l'absorption de CO_2 de l'air). Ces deux anions, on le sait, précipitent les cations du IIème groupe. En outre, il faut tenir compte de la coprécipitation de ces derniers avec les hydroxydes des cations trivalents du IIIème groupe. C'est pourquoi, quand on sépare les cations du IIème et du IIIème groupe, il se produit des pertes importantes de cations du IIème

groupe qui précipitent partiellement avec ceux du IIIème groupe. Dans les cas particulièrement défavorables, les cations du IIème groupe peuvent même être entièrement perdus. On a indiqué comment agir dans ce cas en décrivant la marche de l'analyse des cations du IIème groupe.

Arrêtons-nous plus en détail sur le comportement des sulfures des cations du IIIème groupe vis-à-vis des acides. Leurs produits de solubilité étant assez élevés, ils se dissolvent bien dans les acides dilués (à la différence des sulfures du IVème groupe qui ont des produits de solubilité plus faibles). Seuls font exception les sulfures de nickel et de cobalt pratiquement insolubles (à froid) dans HCl et H_2SO_4 dilués. Malgré cela, les ions Co^{++} et Ni^{++} ne sont pas précipités par H_2S en milieu acide (par exemple pour pH $\leqslant$ 2). La cause de cette apparente contradiction réside dans l'existence de plusieurs variétés allotropiques de NiS et de CoS douées de solubilité différente. Au début de la précipitation se forment toujours NiS_α et CoS_α les plus solubles dont les produits de solubilité sont respectivement $3 \cdot 10^{-21}$ et $7 \cdot 10^{-23}$. Conformément à ces valeurs NiS_α et CoS_α se dissolvent bien dans les acides et ne sont pas précipités par H_2S en milieu acide. Mais s'ils restent au repos au contact de la solution, ils se transforment graduellement en d'autres variétés: NiS_γ ($Ps = 2 \times \times 10^{-28}$) et CoS_β ($Ps = 2 \cdot 10^{-27}$); leur solubilité dans HCl disparaît (v. *Tableau 13*). On se sert parfois de ce fait pour séparer les cations Ni^{++} et Co^{++} des autres cations du IIIème groupe.

Etudions l'action du réactif général sur certains cations du IIIème groupe.

1. Faisons agir une solution de sulfure d'ammonium sur les solutions de sels de fer (II), fer (III), manganèse, zinc, cobalt et nickel. Il se forme des précipités de sulfures des cations correspondants:

$$Fe^{++} + S^{--} = FeS \downarrow$$

$$2Fe^{+++} + 3S^{--} = Fe_2S_3 \downarrow$$

$$Mn^{++} + S^{--} = MnS \downarrow, \text{ etc.}$$

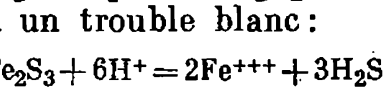
Il est nécessaire de connaître la couleur des précipités: elle est un indice important pour l'analyse. Les précipités de FeS, Fe_2S_3, CoS et NiS sont noirs, celui de MnS couleur rose chair * et celui de ZnS blanc. Tous les sulfures des cations du IIIème groupe, sauf NiS et CoS, se dissolvent dans HCl et H_2SO_4 dilués. H_2S gazeux se dégage alors:

$$FeS + 2H^+ = Fe^{++} + H_2S \uparrow$$

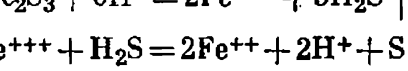
$$MnS + 2H^+ = Mn^{++} + H_2S \uparrow, \text{ etc.}$$

* Selon les conditions de précipitation, MnS peut précipiter aussi sous la forme d'un précipité verdâtre

Lors de la dissolution de Fe_2S_3, l'ion Fe^{+++} est réduit en ion Fe^{++} par ce sulfure d'hydrogène qui se dégage et le soufre précipite en donnant à la solution un trouble blanc :

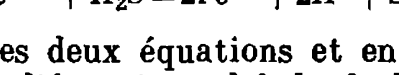


$$Fe_2S_3 + 6H^+ = 2Fe^{+++} + 3H_2S \uparrow$$



$$2Fe^{+++} + H_2S = 2Fe^{++} + 2H^+ + S \downarrow$$

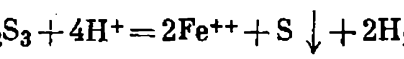
En additionnant ces deux équations et en éliminant des termes communs, on obtient l'équation globale de la réaction considérée



$$Fe_2S_3 + 4H^+ = 2Fe^{++} + S \downarrow + 2H_2S \uparrow$$

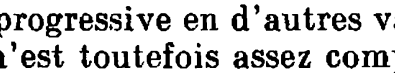
L'insolubilité de CoS et NiS dans HCl et H_2SO_4 dilués est due à leur transformation progressive en d'autres variétés moins solubles. Cette transformation n'est toutefois assez complète qu'après un long repos des sulfures de nickel et de cobalt en contact avec l'eau ; aussitôt après leur précipitation, des quantités notables de ces sulfures se dissolvent dans les acides.

La dissolution complète de NiS et de CoS s'obtient par action simultanée sur eux d'un acide et d'un oxydant (l'eau oxygénée par exemple). La réaction a lieu au chauffage :

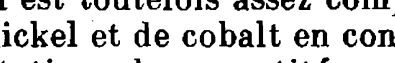


$$CoS + 2H^+ + H_2O_2 = Co^{++} + 2H_2O + S \downarrow$$

L'acide nitrique 6 N (densité relative 1,2) agit de la même façon lorsqu'on chauffe. L'addition de quelques petits cristaux de KNO_2 ou de $NaNO_2$ accélère la réaction par catalyse :



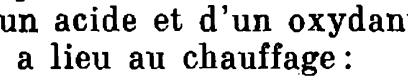
$$3CoS + 8HNO_3 = 3Co(NO_3)_2 + 3S \downarrow + 2NO \uparrow + 4H_2O$$



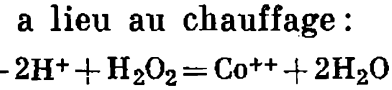
$$3CoS + 8H^+ + 2NO_3^- = 3Co^{++} + 3S \downarrow + 2NO \uparrow + 4H_2O$$

Les sulfures CoS et NiS peuvent aussi être dissous en les chauffant dans l'eau régale (mélange de 1 volume de HNO_3 concentré et 3 volumes de HCl concentré). Naturellement, l'action de l'acide nitrique et de l'eau régale permet également de dissoudre tous les autres sulfures (et hydroxydes) des cations du IIIème groupe.

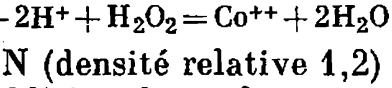
2. Faisons agir ensuite $(NH_4)_2S$ sur des solutions de sels d'aluminium et de chrome. Au lieu des sulfures Al_2S_3 et Cr_2S_3, ce réactif précipite les hydroxydes $Al(OH)_3$ (blanc) et $Cr(OH)_3$ (gris violacé). Il a déjà été dit que cette précipitation est due à l'hydrolyse par suite de laquelle la solution de $(NH_4)_2S$ contient des ions OH^- en concentration suffisante pour que les produits de solubilité de $Al(OH)_3$ et de $Cr(OH)_3$ soient dépassés, et ceci avant que ceux de Al_2S_3 et de Cr_2S_3 soient atteints. Dans le cas de Cr^{+++}, la marche de la réaction peut être représentée ainsi :



$$6(NH_4)_2S + 6H_2O = 6NH_4HS + 6NH_4OH$$



$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH = 2Cr(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4$$



$$Cr_2(SO_4)_3 + 6(NH_4)_2S + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 \downarrow + 6NH_4HS + 3(NH_4)_2SO_4$$

Sous forme ionique, l'équation s'écrit :

$$2Cr^{+++} + 6S^{--} + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 \downarrow + 6HS^-$$

Dans la mesure où une partie des ions HS^- formés dans cette réaction se transforme en H_2S par leur hydrolyse ultérieure, il se produit simultanément la réaction suivante :

$$2Cr^{+++} + 3S^{--} + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$$

Etablir des équations analogues pour l'ion Al^{+++}.

Les sulfures des autres cations du IIIème groupe sont moins solubles que les hydroxydes correspondants. De ce fait, les produits de solubilité des sulfures sont atteints avant ceux des hydroxydes et ce sont donc les sulfures et non les hydroxydes de ces cations qui précipitent par action de $(NH_4)_2S$.

Les précipités de $Al(OH)_3$ et de $Cr(OH)_3$ se dissolvent dans les acides dilués.

En conclusion, vérifier si le sulfure d'hydrogène agit sur les solutions de sels des cations du IIIème groupe. Pour cela, verser une solution de H_2S dans une solution de $MnSO_4$ ou de $FeSO_4$. Se forme-t-il des précipités de MnS et FeS? Pourquoi? (voir § 39).

§ 53. Réactions du cation Al^{+++}

L'ion Al^{+++} est incolore en solution aqueuse. Pour étudier ses réactions, on prend une solution diluée d'alun $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ou de $AlCl_3$.

1. Les *alcalis caustiques* KOH et NaOH quand on les ajoute *goutte à goutte* à des solutions de sels d'aluminium donnent un précipité blanc de $Al(OH)_3$:

$$Al^{+++} + 3OH^- = Al(OH)_3 \downarrow$$

Ce précipité possède des propriétés amphotères (§ 45) et se dissout aussi bien dans les acides que dans les bases :

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{+++} + 3H_2O$$

$$\underset{(H_3AlO_3)}{Al(OH)_3} + OH^- = AlO_2^- + 2H_2O$$

Sous sa forme moléculaire, l'équation de la réaction s'écrit :

$$\underset{(H_3AlO_3)}{Al(OH)_3} + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$$

Les composés formés par action des bases sur $Al(OH)_3$ s'appellent *aluminates*.

La précipitation complète de $Al(OH)_3$ est obtenue pour un pH $\approx$ $\approx$ 5 (voir § 45). Si on continue d'ajouter la base jusqu'à pH $>$ 10,

$Al(OH)_3$ se dissout avec formation d'ions AlO_2^-. Il résulte de là que pour obtenir un précipité de $Al(OH)_3$ et ensuite le cation Al^{+++} à partir d'une solution d'aluminate, il faut abaisser la valeur du pH de la solution en faisant agir un acide quelconque. A cet effet on ajoute *goutte à goutte* à la solution d'aluminate, obtenue dans les expériences précédentes, une solution diluée de HCl. Il se forme d'abord un précipité de $Al(OH)_3$. Si on continue d'ajouter de l'acide (c'est-à-dire si on diminue le pH), le précipité se dissout de nouveau. Les réactions correspondent aux équations :

$$AlO_2^- + H^+ + H_2O = Al(OH)_3$$

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{+++} + 3H_2O$$

En les additionnant, on obtient l'équation globale de la réaction qui se produit lors de la transformation des anions AlO_2^- en cations Al^{+++} :

$$AlO_2^- + 4H^+ = Al^{+++} + 2H_2O$$

S'il faut que la réaction s'arrête au stade de la formation de $Al(OH)_3$, il est nécessaire de faire agir un réactif qui abaisse le pH de la solution, mais pas au-dessous de pH 5. NH_4Cl est le réactif de choix. En effet, les ions NH_4^+, en fixant les ions OH^-, abaissent ainsi le pH de la solution. Mais NH_4OH qui se forme constitue avec l'excès de NH_4Cl un tampon ammoniacal de pH $\approx$ 9 (si les concentrations des deux composants sont égales). Contrairement au cas étudié ci-dessus, la dissolution du précipité ne se produit donc pas ici et la réaction s'arrête au stade de la formation de $Al(OH)_3$. Equation de la réaction :

$$AlO_2^- + 2H_2O + NH_4^+ = Al(OH)_3 \downarrow + NH_4OH$$

On utilise souvent cette réaction pour la recherche de l'ion Al^{+++} en analyse systématique. Il faut l'étudier expérimentalement. On ajoute à une solution d'aluminate (voir plus haut comment on l'obtient) une solution saturée de NH_4Cl (ou un peu de ce sel à l'état cristallisé) et on chauffe quelques minutes. $Al(OH)_3$ précipite sous forme de flocons blancs gélatineux qui souvent surnagent.

Pour que la réaction donne un résultat assez sûr, il faut l'effectuer en chauffant de façon prolongée (à l'ébullition) la solution jusqu'à élimination quasi complète de l'ammoniaque. Si l'excès d'ammoniaque que l'on peut obtenir lors d'interaction de la base présente dans la solution et de NH_4Cl se trouve être assez grand pour que le pH de la solution dépasse 10, le précipité de $Al(OH)_3$ ne se formera pas. Aussi il est plus sûr de précipiter l'hydroxyde d'aluminium par NH_4OH après transformation préalable des ions AlO_2^- en cations Al^{+++} par addition de HCl jusqu'à réaction acide (v. point 2).

2. L'*ammoniaque* NH_4OH précipite aussi l'ion Al^{+++} sous forme de $Al(OH)_3$ qui est quelque peu soluble dans un excès de réactif * (c'est une manifestation des propriétés amphotères de l'hydroxyde d'aluminium). Du fait que le produit de solubilité de $Al(OH)_3$ est extrêmement faible et que l'ion Al^{+++} ne forme pas de complexe avec l'ammoniaque, le précipité de $Al(OH)_3$ n'est pas soluble dans les sels d'ammonium. C'est pourquoi l'ion Al^{+++} précipite aussi par action d'un mélange d'ammoniaque et d'un sel d'ammonium.

Cela ressort aussi clairement de ce que la précipitation complète de $Al(OH)_3$ est atteinte dès pH = 5, alors que le mélange $NH_4OH + NH_4Cl$ a un pH = 8 à 10 selon le rapport des concentrations des deux composants.

3. Les *sels d'acides faibles* tels que Na_2CO_3, Na_2SO_3, KNO_2 précipitent l'ion Al^{+++} sous forme de $Al(OH)_3$, puisque en raison de l'hydrolyse, les solutions de ces sels contiennent des ions OH^- en quantité suffisante ; par exemple :

$$3Na_2CO_3 + 2AlCl_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 6NaCl + 3CO_2 \uparrow$$

ou

$$3CO_3^{--} + 2Al^{+++} + 3H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$$

Rappelons que le réactif général agit de la même façon sur l'ion Al^{+++}.

4. L'*acétate de sodium* CH_3COONa donne avec les solutions de sels d'aluminium un précipité blanc floconneux de sel basique :

$$Al_2(SO_4)_3 + 6CH_3COONa = 2(CH_3COO)_3Al + 3Na_2SO_4$$

$$2(CH_3COO)_3Al + 4H_2O = 2CH_3COO(OH)_2Al \downarrow + 4CH_3COOH$$

ou sous forme ionique :

$$Al^{+++} + 3CH_3COO^- + 2H_2O \rightleftarrows CH_3COO(OH)_2Al \downarrow + 2CH_3COOH$$

Pour renforcer l'hydrolyse, il faut diluer fortement la solution avec de l'eau et la faire bouillir.

5. L'*hydrogénophosphate de sodium* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ précipite l'ion Al^{+++} sous forme d'un précipité blanc de $AlPO_4$, soluble dans les acides forts, mais pratiquement *insoluble dans l'acide acétique*. La réaction a pour équation :

$$AlCl_3 + Na_2HPO_4 \rightleftarrows AlPO_4 \downarrow + 2NaCl + HCl$$

HCl formé réagit avec l'excès de Na_2HPO_4 :

$$HCl + Na_2HPO_4 = NaCl + NaH_2PO_4$$

---

* Mais la dissolution complète ne se produit que s'il y a un très grand excès de NH_4OH concentré.

On obtient donc dans la solution un tampon phosphaté ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$) qui maintient le pH à ≈ 7, ce qui est tout à fait suffisant pour que $AlPO_4$ précipite complètement. Si nous additionnons les équations écrites ci-dessus, nous obtenons l'équation globale de la réaction

$$AlCl_3 + 2Na_2HPO_4 = AlPO_4 \downarrow + NaH_2PO_4 + 3NaCl$$

ou

$$Al^{+++} + 2HPO_4^{--} = AlPO_4 \downarrow + H_2PO_4^-$$

Il faut faire attention au fait que l'ion aluminium précipite par action de Na_2HPO_4 non pas sous forme d'hydrogénophosphate $Al_2(HPO_4)_3$, mais sous forme de phosphate $AlPO_4$. La cause en est la suivante. Le réactif employé, Na_2HPO_4, contient, en plus d'une grande quantité d'ions HPO_4^{--}, des ions PO_4^{---} qui se forment à partir des premiers selon l'équation

$$HPO_4^{--} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{---} \quad (K_3 = 2{,}2 \cdot 10^{-13})$$

Bien que la concentration des ions PO_4^{---} dans la solution soit très faible, surtout du fait de la solubilité beaucoup plus faible de $AlPO_4$, on atteint dans la réaction le produit de solubilité de ce sel dont le précipité se dépose. Mais une fois la précipitation commencée, les ions PO_4^{---} qui quittent la phase liquide (la solution) sont aussitôt régénérés grâce à une nouvelle dissociation des ions HPO_4^{--}, si bien que pratiquement tous les ions Al^{+++} se trouvant dans la solution passent dans le précipité sous forme de $AlPO_4$.

A la différence de Al^{+++}, les cations du deuxième groupe sont précipités par le même réactif sous forme d'hydrogénophosphates $BaHPO_4$, $CaHPO_4$, etc., puisque c'est le produit de solubilité de ces sels qui est atteint en premier lieu. On peut cependant obtenir des sels neutres (par exemple $Ba_3(PO_4)_2$), si on effectue la réaction en présence d'une base dont les ions OH^- réagissent avec les ions HPO_4^{--} selon l'équation $HPO_4^{--} + OH^- = PO_4^{---} + H_2O$.

Dans ce cas, la concentration des ions PO_4^{---} dans la solution s'accroît tellement et celle des ions HPO_4^{--} diminue tellement qu'on atteint d'abord les produits de solubilité des phosphates neutres.

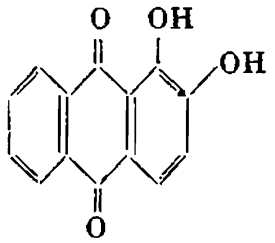
Tout ce qui vient d'être dit illustre bien l'importance de la précipitation fractionnée (§ 27). Toutes les fois que dans une réaction on peut obtenir plusieurs composés peu solubles, ceux qui se forment effectivement sont les composés dont le produit de solubilité est atteint en premier lieu. C'est ce qui se passe lors de l'action des acides faibles sur l'ion Al^{+++} (voir ci-dessus) ou d'une solution de $K_2Cr_2O_7$ sur l'ion Ba^{++}, etc

6. L'*alizarine* $C_{14}H_8O_4$* forme avec l'hydroxyde d'aluminium un complexe rouge vif, peu soluble. Le mieux est d'effectuer la réaction à la touche sur une bande de papier-filtre. A ces fins, on dépose sur cette dernière une goutte de solution où l'on recherche Al^{+++} (par exemple $AlCl_3$). Après quoi, on tient le papier une ou deux minutes au-dessus du col d'un flacon contenant une solution concentrée d'ammoniaque. L'ion Al^{+++} est précipité sous forme de $Al(OH)_3$. On traite ensuite la tache humide obtenue par une solution alcoolique d'alizarine et on porte de nouveau le papier dans les vapeurs d'ammoniac. Par action de NH_3, l'alizarine donne une coloration rouge violacé. Pour éliminer cette coloration qui masque la couleur rouge donnée par Al^{+++}, on sèche le papier avec précaution au-dessus de la flamme d'un bec Bunsen ou au-dessus d'un réchaud électrique. L'ammoniac se volatilise et la coloration rouge violacé vire au jaune pâle, sur le fond de laquelle la tache rouge rosé formée par la laque d'alumine se voit nettement.

Les ions Fe^{+++} (et certains autres) gênent la réaction. La méthode de recherche de l'ion Al^{+++} en leur présence sera étudiée plus loin (§ 116).

7. L'*aluminon* ** forme aussi avec $Al(OH)_3$ un composé coloré en rouge. Pour réaliser cette réaction, on ajoute à 1 ou 2 ml de solution d'un sel d'aluminium acidulée par CH_3COOH un peu d'une solu-

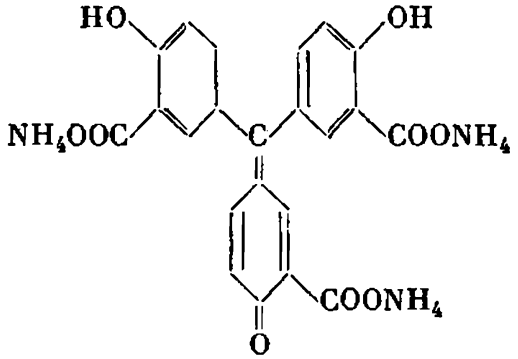
* Ou la dihydroxy-1,2-anthraquinone de formule



Le complexe qui se forme par suite de l'interaction de l'alizarine avec l'hydroxyde d'aluminium n'a pas de composition définie. Il représente vraisemblablement un composé d'adsorption de l'hydroxyde d'aluminium et de l'alizarine.

Nous avons utilisé une réaction de formation d'un composé analogue dans la recherche de l'ion Mg^{++} (§ 22, point 5).

** Sel d'ammonium de l'acide aurinetricarboxylique de formule



tion aqueuse à 0,1 % d'aluminon et on chauffe ; puis on ajoute successivement une solution de NH_4OH (jusqu'à apparition de l'odeur) et une solution de $(NH_4)_2CO_3$. La formation de flocons rouges prouve la présence de Al^{+++}.

La réaction est très sensible. Il faut cependant savoir que, de même que l'ion Al^{+++}, les ions Fe^{+++}, Cr^{+++} et Ca^{++} forment avec l'aluminon des laques de couleur rouge. La laque formée par l'ion Cr^{+++}, contrairement à celle qu'on obtient avec l'ion Al^{+++}, est détruite par NH_4OH, celle que donne l'ion Ca^{++} est détruite par $(NH_4)_2CO_3$. L'ion Fe^{+++} doit être au préalable séparé entièrement (par action d'une base en excès, après quoi la solution contenant l'ion AlO_2^- est acidulée par CH_3COOH).

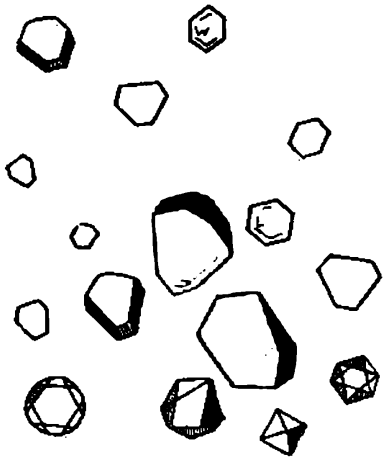


Fig. 29. Cristaux d'alun

8. Le *morin* * donne une belle fluorescence verte avec les solutions de sels d'aluminium neutres ou acidulées par l'acide acétique.

Pour effectuer la réaction, on ajoute CH_3COOH à quelques gouttes d'une solution de sel d'aluminium et environ 5 ml d'eau, après quoi, on fait agir 2 ou 3 gouttes d'une solution de morin. Si la fluorescence est faible, on chauffe légèrement le contenu du tube à essai ; puis il faut le tiédir en plaçant le tube dans l'eau froide. La réaction est extrêmement sensible. Cependant, la fluorescence se distingue mal en lumière électrique.

9. *Réaction microcristalloscopique.* Dans une goutte de solution du sel d'aluminium étudié, on met un petit cristal de $KHSO_4$ et on chauffe légèrement jusqu'à ce que la plus grande partie de la liqueur soit évaporée. Après quoi, on examine au microscope les cristaux d'alun $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ formés. Ils ont la forme représentée fig. 29. Aux fortes concentrations, on peut obtenir des dendrites (formes arborescentes). Si tout le liquide s'évapore, les cristaux d'alun s'entourent de cristaux de substances étrangères et on ne peut plus les distinguer. Il faut alors déposer au bord de la préparation une petite goutte d'eau ou simplement humidifier le résidu sec avec l'haleine. Les substances étrangères se dissolvent alors et les cristaux d'alun se voient plus nettement.

Si on veut rechercher par cette réaction l'ion Al^{+++} dans une solution contenant d'autres cations du IIIème groupe, il faut préalable-

* Le morin ou pentahydroxy-3-5-7-2′-4′-flavone est le pigment contenu dans le bois jaune ou mûrier des teinturiers (*Morus tinctoria*). Sa composition correspond à la formule $C_{15}H_{10}O_7 \cdot 2H_2O$ et celle de son complexe formé avec l'aluminium se traduit par la formule $Al(C_{15}H_9O_7)_3$.

ment traiter une petite quantité de cette solution par un *excès* d'une base forte à l'ébullition. Al^{+++} passe alors dans la solution sous forme d'aluminate et il peut y être identifié par la réaction en question après *faible* acidification de la solution par HCl (un excès d'acide est nuisible!). Limite de sensibilité: 0,35 μg de Al^{+++}.

Si on substitue à $KHSO_4$ une solution de sulfate de césium, la sensibilité de la réaction augmente notablement (0,08 μg de Al^{+++}).

10. *Réaction par voie sèche.* Les composés d'aluminium solides, après traitement par une solution *très diluée* de $Co(NO_3)_2$ et calcination, se colorent en bleu par suite de la formation d'aluminate de cobalt $Co(AlO_2)_2$:

$$2Al_2(SO_4)_3 + 2Co(NO_3)_2 = 2Co(AlO_2)_2 + 6SO_3\uparrow + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

L'aluminate de cobalt est appelé parfois «bleu de Thénard».

§ 54. Réactions des ions chrome

Le chrome forme deux séries de sels stables: les sels dérivés de l'oxyde de chrome et les sels de l'acide chromique (et dichromique). Les solutions de sels de l'oxyde chromique contiennent du chrome à l'état de cation trivalent Cr^{+++}. Par action de différents oxydants, le chrome trivalent se transforme facilement en chrome hexavalent, en donnant des anions chromiques (ions chromate) CrO_4^{--} ou dichromiques (ions dichromate) $Cr_2O_7^{--}$.

Les solutions des sels de chrome trivalent sont vertes ou violettes, celles de chromates, jaunes; celles de dichromates oranges.

Réactions du cation Cr^{+++}

1. Les *alcalis* NaOH et KOH forment avec l'ion Cr^{+++} un précipité de $Cr(OH)_3$ gris-violet qui possède des propriétés amphotères. Il faut le vérifier expérimentalement. Les équations des réactions qui se produisent sont analogues à celles des réactions correspondantes de l'ion Al^{+++}. Les chromites $NaCrO_2$ et $KCrO_2$ qui se forment par l'action des bases sur $Cr(OH)_3$ sont vert vif. A la différence des aluminates, ils se décomposent par ébullition (hydrolyse) avec formation de $Cr(OH)_3$ (faire l'expérience!):

$$NaCrO_2 + 2H_2O = Cr(OH)_3\downarrow + NaOH$$

2. L'*ammoniaque* NH_4OH et les *sels d'acides faibles* tels que Na_2CO_3, $(NH_4)_2S$ précipitent aussi Cr^{+++} sous forme de $Cr(OH)_3$. Le précipité est légèrement soluble dans l'ammoniaque en excès.

Comme la précipitation complète de $Cr(OH)_3$ est atteinte à pH $\approx$ $\approx$ 6 (voir *Tableau 10*), elle se produit aussi lors de l'action du tampon ammoniacal ($NH_4OH + NH_4Cl$) qui amène la solution à un pH compris entre 8 et 10 (cf. Al^{+++}).

3. L'*acétate de sodium* CH_3COONa (à l'ébullition) ne donne pas de précipité avec les ions Cr^{+++}, par suite de la formation d'un complexe acétique soluble dans l'eau (différence avec les ions Al^{+++} et Fe^{+++}). En présence de grandes quantités d'ions Al^{+++} et Fe^{+++} il peut y avoir coprécipitation de l'ion Cr^{+++} sous forme d'acétate basique.

4. L'*hydrogénophosphate de sodium* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ forme avec l'ion Cr^{+++} un précipité verdâtre de $CrPO_4$. La réaction est la même que pour l'ion Al^{+++} (§ 53, point 5). Le précipité est soluble dans les acides et les bases minéraux.

5. *Réactions par voie sèche (perles).* Après avoir obtenu $Cr(OH)_3$ par un des moyens indiqués ci-dessus, on le filtre. On prend un fil de platine ayant une boucle ; on en chauffe au rouge l'extrémité et on touche avec cette dernière du borax * solide $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ou phosphate double de sodium et d'ammonium $NaNH_4HPO_4 \times \times 4H_2O$. On calcine les cristaux qui sont restés fixés au fil dans la flamme d'un bec Bunsen jusqu'à ce que la masse cesse de gonfler, on retire de la flamme le fil avec les perles formées et on laisse tiédir. Après quoi, on prend avec les perles un peu de précipité de $Cr(OH)_3$ et recommence à calciner. Après refroidissement, on examine à la lumière les perles obtenues. En présence de chrome, elles sont colorées en vert émeraude. La coloration des perles tient à la formation de phosphate de chrome $CrPO_4$ ou de métaborate de chrome $Cr(BO_2)_3$. Les réactions sont les suivantes :

$$3NaNH_4HPO_4 + 2Cr(OH)_3 = 2CrPO_4 + Na_3PO_4 + 3NH_3\uparrow + 6H_2O\uparrow$$

$$3Na_2B_4O_7 + 2Cr(OH)_3 = 2Cr(BO_2)_3 + 6NaBO_2 + 3H_2O\uparrow$$

Après avoir fait l'expérience décrite ci-dessus, on débarrasse le fil de platine des perles obtenues. Pour cela, on les chauffe au rouge et on fait tomber la goutte incandescente qui s'est formée en frappant légèrement sur le manche de verre du fil de platine. Il faut conserver le précipité de $Cr(OH)_3$ pour des expériences ultérieures (fusion au carbonate et au nitrate de sodium).

6. L'*oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent* peut être réalisée par action de différents oxydants tels que H_2O_2, Na_2O_2, Cl_2, Br_2, $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$. Si on effectue l'oxydation en milieu alcalin, il se forme des ions CrO_4^{--}. Par contre, l'oxydation en milieu acide donne des ions $Cr_2O_7^{--}$. La cause en est que les ions indiqués se transforment l'un dans l'autre quand la concentration des ions H^+ varie :

$$2CrO_4^{--} + 2H^+ \rightleftarrows 2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{--} + H_2O$$

---

* Tétraborate de sodium, sel de l'acide tétraborique $H_2B_4O_7$.
** Sel de l'acide métaborique HBO_2.

L'équation montre que, lorsqu'on acidule la solution, les deux équilibres se déplacent dans le sens de formation des ions $Cr_2O_7^{--}$ et que l'alcalinisation (c'est-à-dire la fixation des ions H^+) les déplace dans le sens de formation des ions CrO_4^{--}.

Il faut le vérifier expérimentalement. On ajoute à une solution de K_2CrO_4 un acide quelconque. Il apparaît une coloration orange caractéristique des ions $Cr_2O_7^{--}$. On fait agir ensuite une base quelconque sur la solution de $K_2Cr_2O_7$. Qu'indique le changement de coloration qui se produit?

Compte tenu de ce qui vient d'être dit, étudions séparément les deux cas d'oxydation.

a. L'*oxydation en milieu alcalin* se fait le plus souvent par de l'eau oxygénée ou du peroxyde de sodium. Etudions l'oxydation par H_2O_2.

On sait qu'en milieu alcalin, le chrome trivalent se trouve à l'état de chromites, par exemple $NaCrO_2$. Les composés suivants prennent donc part à la réaction étudiée:

$$NaCrO_2 + H_2O_2 + NaOH \longrightarrow Na_2CrO_4 + H_2O$$

Dans cette réaction, la redistribution des électrons se fait de la façon suivante:

$$\begin{array}{r|l} Cr^{+III} - 3e = Cr^{+VI} & 2 \\ O_2^{--} + 2e = 2O^{--} & 3 \end{array}$$

L'équation de la réaction considérée est donc:

$$2NaCrO_2 + 3H_2O_2 + 2NaOH = 2Na_2CrO_4 + 4H_2O$$

ou sous sa forme ionique:

$$2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 2OH^- = 2CrO_4^{--} + 4H_2O$$

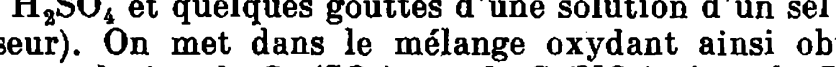
On ajoute une base à une solution d'un sel de chrome trivalent jusqu'à dissolution du précipité de $Cr(OH)_3$ qui se forme au début, on additionne ensuite H_2O_2 et chauffe jusqu'à ce que la couleur verte de la solution vire au jaune (couleur des ions CrO_4^{--}). Il faut conserver la solution pour des expériences ultérieures. Nous utiliserons la réaction étudiée pour séparer le chrome des ions Fe^{+++} et Mn^{++}.

Le peroxyde de sodium agit de la même façon que l'eau oxygénée, ainsi que l'eau de brome (ou l'eau de chlore):

$$2CrO_2^- + 3Br_2 + 8OH^- = 2CrO_4^{--} + 6Br^- + 4H_2O$$

b. L'*oxydation en milieu acide* peut être réalisée par action de $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$ et certains autres oxydants les plus puissants. Etudions l'action du persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ sur un sel de chrome (III).

La réaction se fait comme suit * :



$$2Cr^{+++} + 3S_2O_8^{--} + 7H_2O = Cr_2O_7^{--} + 6SO_4^{--} + 14H^+$$

Pour réaliser cette réaction, on met dans un tube à essai 1 à 2 ml d'une solution de $(NH_4)_2S_2O_8$, on ajoute un peu de solution 2 N de H_2SO_4 et quelques gouttes d'une solution d'un sel d'argent (catalyseur). On met dans le mélange oxydant ainsi obtenu 1 à 2 ml d'une solution de $Cr_2(SO_4)_3$ ou de $Cr(NO_3)_3$ (pas de $CrCl_3$!). On examine le changement de couleur lors de chauffage. Il faut conserver la solution obtenue pour des expériences ultérieures.

Le permanganate de potassium agit sur l'ion Cr^{+++} de façon analogue :

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 5H_2O = 2MnO(OH)_2 \downarrow + K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4$$

ou

$$2Cr^{+++} + 2MnO_4^- + 5H_2O = 2MnO(OH)_2 \downarrow + Cr_2O_7^{--} + 6H^+$$

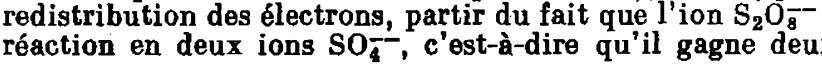
La réaction s'accompagne de la formation d'un précipité brun d'acide manganeux $MnO(OH)_2$ et se fait en chauffant **.

Pour être sûr qu'il y avait assez de permanganate pour oxyder tous les réducteurs existant dans la solution, y compris les ions Cr^{+++}, il faut ajouter ce sel jusqu'à ce que la solution surnageante prenne (après qu'on a cessé de chauffer) une coloration framboise qui prouve que $KMnO_4$ est en excès. Une fois ceci obtenu, on filtre le précipité de $MnO(OH)_2$ et la solution est essayée (après refroidissement) sur la présence de $Cr_2O_7^{--}$ par la réaction de formation d'acide perchromique. Cette méthode permet d'identifier le chrome en présence de tous les autres cations du troisième groupe.

c. L'*oxydation par voie sèche* de Cr^{III} en Cr^{VI} peut s'effectuer par fusion d'un sel de Cr^{III} avec un mélange de carbonate de sodium et de nitrate de sodium. Dans cette réaction, l'oxydant est $NaNO_3$

---

* Etant donné que la valence du soufre dans $(NH_4)_2S_2O_8$, trouvée par le calcul (+7), est fictive (comme élément du groupe VI du système périodique, le soufre ne peut avoir de valence supérieure à 6), il faut, pour établir le schéma de redistribution des électrons, partir du fait que l'ion $S_2O_8^{--}$ se transforme dans la réaction en deux ions SO_4^{--}, c'est-à-dire qu'il gagne deux électrons :



$$\begin{array}{r|l} 2Cr^{+++} - 6e = 2Cr^{+VI} & 1 \\ S_2O_8^{--} + 2e = 2SO_4^{--} & 3 \end{array}$$

D'où l'équation de la réaction donnée dans le texte.

** Le fait qu'il se forme $MnO(OH)_2$ et non pas un sel de manganèse divalent, comme cela se passe en général dans les réactions d'oxydation par le permanganate en milieu acide, s'explique par l'acidité insuffisante de la solution. Mais il ne convient pas d'ajouter beaucoup d'acide.

que l'on peut réduire en $NaNO_2$ selon le schéma

$$\begin{array}{r|l} Cr^{+III} - 3e = Cr^{+VI} & 2 \\ N^{+V} + 2e = N^{+III} & 3 \end{array}$$

L'équation de la réaction étudiée est donc :

$$2Cr(OH)_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 3H_2O\uparrow + 2CO_2\uparrow$$

Réactions des anions CrO_4^{--} et $Cr_2O_7^{--}$

1. *Formation de sels peu solubles.* L'anion CrO_4^{--} forme des précipités peu solubles avec les ions Pb^{++}, Ag^+ et Ba^{++}, ce qui peut être utilisé pour sa recherche et sa séparation.

Les réactions se font selon les équations

$$CrO_4^{--} + Pb^{++} = \underset{\text{jaune}}{PbCrO_4}\downarrow$$

$$CrO_4^{--} + Ba^{++} = \underset{\text{jaune}}{BaCrO_4}\downarrow$$

$$CrO_4^{--} + 2Ag^+ = \underset{\text{rouge brique}}{Ag_2CrO_4}\downarrow$$

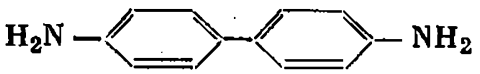
Pour effectuer ces réactions, il faut aciduler la solution par l'acide acétique *.

2. La *benzidine* ** est oxydée par les ions dérivés du chrome hexavalent en présence d'acide acétique avec formation d'un dérivé de couleur bleue. On peut identifier par ce moyen l'ion Cr^{+++} si on l'oxyde préalablement en CrO_4^{--} par action de H_2O_2 ou de Na_2O_2. Cette réaction, proposée par Tananaev, se réalise à la touche. On dépose une goutte de solution obtenue dans la réaction avec H_2O_2 sur une bande de papier-filtre et on fait agir sur elle une goutte de solution d'acétate de benzidine. La tache bleuit par suite de la formation d'un dérivé de la benzidine *** oxydée par les ions CrO_4^{--}. La réaction permet d'identifier 0,25 μg de chrome. Dilution limite : 1 : 200 000.

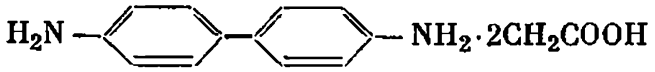
---

* En présence d'ions Cl^-, on ne peut utiliser la réaction de CrO_4^{--} avec l'ion Ag^+, car dans ce cas AgCl le moins soluble précipite le premier. De la même façon, en présence d'ions SO_4^{--}, la recherche de l'ion CrO_4^{--} par les ions Ba^{++} et Pb^{++} est rendue difficile à cause de la formation de précipités de $BaSO_4$ ou de $PbSO_4$.

** La structure de la benzidine se traduit par la formule



La formule de l'acétate de benzidine est :



*** L'équation de la réaction d'oxydation de la benzidine est donnée au § 56 dans le cas plus simple de son oxydation par $MnO(OH)_2$.

On peut utiliser la réaction en question pour la recherche fractionnée de l'ion Cr^{+++} en présence de tous les autres cations.

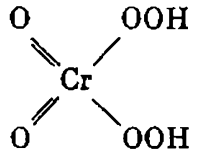
A ces fins, on effectue la réaction en utilisant un verre de montre ou un couvercle de creuset. On y met 3 à 5 gouttes de solution étudiée en ajoutant un peu de peroxyde de sodium Na_2O_2 solide et en chauffant légèrement. Les ions Cr^{+++} sont ainsi oxydés en CrO_4^{--}. On dilue le mélange réactionnel avec 2 ou 3 gouttes d'eau, on y introduit l'extrémité d'un tube de verre effilée en capillaire, dans laquelle pénétreront par capillarité un peu de solution et de précipité. On touche ensuite une bande de papier-filtre avec l'extrémité du capillaire et on le laisse dans cette position jusqu'à ce qu'il se forme une zone humide autour du précipité de quelques millimètres de large. Dans cette zone se trouvent les ions CrO_4^{--} et dans le précipité différents hydroxydes dont $Co(OH)_3$ et $MnO(OH)_2$. On trace le contour de la tache humide à l'aide du capillaire avec la solution de benzidine. S'il y a du chrome dans la solution étudiée, un anneau bleu apparaît à la périphérie de la tache. Il faut faire attention à ce que la solution de benzidine ne pénètre pas au centre de la tache, parce que celle-ci pourrait alors bleuir même en l'absence de CrO_4^{--}, du fait de la présence éventuelle dans le précipité de $Co(OH)_3$ et de $MnO(OH)_2$, substances oxydant également la benzidine. Ainsi, la *réaction n'est sûre que s'il y a une zone incolore entre l'anneau bleu et le précipité.*

3. *Formation de l'acide perchromique* * H_2CrO_6. A 1 ou 2 ml de solution acide de dichromate obtenue par oxydation des ions Cr^{+++} par le persulfate ou le permanganate, il faut ajouter 1 ml d'éther diéthylique ou d'alcool amylique et faire agir quelques gouttes de H_2O_2, après quoi, immédiatement, on doit agiter légèrement le contenu du tube à essai. La couche d'éther ou d'alcool plus légère surnage et prend une belle couleur bleue due à la formation de l'acide perchromique :

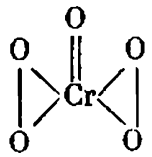
$$Cr_2O_7^{--} + 4H_2O_2 + 2H^+ = 2H_2CrO_6 + 3H_2O$$

On utilise l'éther diéthylique ou l'alcool amylique dans cette réaction parce que les solutions de peroxyde de chrome dans ces solvants sont beaucoup plus stables, tandis qu'en solution aqueuse H_2CrO_6 se décompose rapidement avec dégagement d'oxygène et formation de Cr^{+++}. Quand on utilise pour la recherche du chrome

* La formule développée de H_2CrO_6 est :



Certains auteurs attribuent au produit de la réaction considérée les formules suivantes : H_3CrO_8, H_7CrO_{10}, ou estiment qu'il se forme un peroxyde de chrome de composition



cette réaction, qui est la plus caractéristique, il faut se souvenir qu'*elle n'a lieu qu'en milieu acide*. Si on effectue l'oxydation de Cr^{III} en Cr^{VI} en milieu alcalin, il faut donc acidifier la solution par H_2SO_4. Il faut aussi veiller à ce que la solution soit *à la température ambiante*, car si la solution est chaude, H_2CrO_6 se décompose aussitôt.

4. La *réduction* de Cr^{VI} en Cr^{III} peut être réalisée *en milieu acide* par action de différents réducteurs, par exemple Na_2SO_3, H_2S, l'alcool éthylique C_2H_5OH, les sels ferreux, etc. Ajouter à une solution de $K_2Cr_2O_7$, acidifiée par H_2SO_4, quelques gouttes de solution de Na_2SO_3 et expliquer le changement de coloration qui se produit. Equation de la réaction

$$K_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_3 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O$$

ou

$$Cr_2O_7^{--} + 3SO_3^{--} + 8H^+ = 2Cr^{+++} + 3SO_4^{--} + 4H_2O$$

Par suite de ses propriétés oxydantes, le mélange $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ concentré (*mélange sulfochromique*) est largement employé dans les laboratoires de chimie, en particulier pour laver la verrerie, afin d'éliminer les corps gras.

5. *Réaction microcristalloscopique de l'ion* $Cr_2O_7^{--}$. A une goutte de solution de $AgNO_3$, acidulée par l'acide acétique, on ajoute un grain de chromate solide et on examine au microscope les gros cristaux oranges ou rouge-brun de $Ag_2Cr_2O_7$ formés (fig. 30). De grandes quantités d'ion Cl^- gênent la réaction. Limite de sensibilité : 0,025 µg de Cr^{VI}.

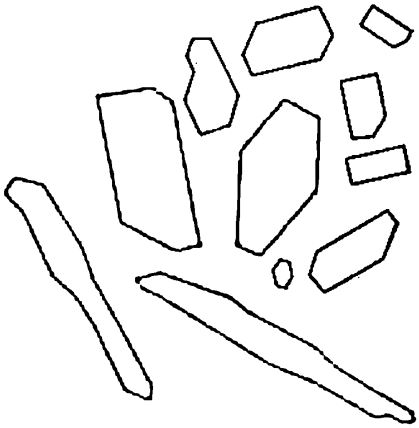


Fig. 30. Cristaux de $Ag_2Cr_2O_7$

Si on veut identifier par cette réaction le chrome contenu dans un sel de chrome (III), on oxyde préalablement celui-ci par H_2O_2 en milieu alcalin ou par fusion avec le carbonate et le nitrate de sodium. Dans le premier cas, il est nécessaire d'évaporer à sec la solution obtenue.

§ 55. Réactions des cations fer

Le fer forme deux séries de sels : ceux de l'oxyde ferrique et ceux de l'oxyde ferreux. Les solutions de sels de l'oxyde ferrique contiennent des cations trivalents, Fe^{+++}, et celles de sels de l'oxyde ferreux des cations divalents, Fe^{++}. Comme les réactions de ces ions sont tout à fait différentes, nous les étudierons séparément.

Réactions du cation Fe^{+++}

Les solutions de sels du fer trivalent ont une couleur jaune ou brun-rouge. Les principales réactions de l'ion Fe^{+++} sont les suivantes.

1. Les *bases fortes* NaOH et KOH et l'*ammoniaque* NH_4OH forment avec l'ion Fe^{+++} un précipité brun-rouge de $Fe(OH)_3$:

$$Fe^{+++} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow$$

A la différence de $Al(OH)_3$ et $Cr(OH)_3$, l'hydroxyde ferrique ne possède pas de propriétés amphotères et ne se dissout donc pas dans un excès de base (faire l'expérience!). Le produit de solubilité de $Fe(OH)_3$ étant très faible ($Ps = 3{,}8 \cdot 10^{-38}$), l'hydroxyde ferrique est insoluble même dans les sels ammoniacaux et peut être obtenu par action de l'ammoniaque sur une solution de fer trivalent en présence de ces sels.

2. L'*acétate de sodium* CH_3COONa forme à froid avec les ions Fe^{+++} de l'acétate ferrique $(CH_3COO)_3Fe$ (la solution se colore en brun-rouge).

Si on dilue la solution avec de l'eau et si on chauffe à ébullition, l'hydrolyse de l'acétate ferrique $(CH_3COO)_3Fe$ s'intensifie et conduit à la formation d'un sel basique de fer qui précipite (précipité brun):

$$(CH_3COO)_3Fe + 2H_2O \rightleftarrows CH_3COO(OH)_2Fe \downarrow + 2CH_3COOH$$

Rappelons que l'ion Al^{+++} réagit de façon analogue avec CH_3COONa, à cette seule différence près que le précipité de $CH_3COO(OH)_2Al$ est blanc. Les autres cations du IIIème groupe ne donnent pas de précipité par action de CH_3COONa *.

3. Les *carbonates des métaux alcalins et d'ammonium* forment avec l'ion Fe^{+++} un précipité brun de sels basiques qui se transforment par ébullition en hydroxyde ferrique.

4. Le *thiocyanate d'ammonium* NH_4CNS ou le *thiocyanate de potassium* KCNS ** forme avec l'ion Fe^{+++} du thiocyanate de fer $Fe(CNS)_3$, composé de couleur rouge sang ***, hydrosoluble:

$$Fe^{+++} + 3CNS^- \rightleftarrows Fe(CNS)_3$$

Comme cette réaction est réversible, l'addition d'un excès de réactif renforce la coloration. C'est une des réactions les plus importantes et les plus sensibles de l'ion Fe^{+++}. Mais elle n'est pas toujours sûre, étant donné qu'une série de corps fixent l'ion Fe^{+++} dans des

---

* V. pour le comportement de l'ion Cr^{+++} point 3, p. 286.

** Sels de l'acide thiocyanique HCNS.

*** En plus de $Fe(CHS)_3$, il se forme dans la réaction considérée une série de complexes ferrithiocyaniques: de $[Fe(CNS)]^{++}$ à $[Fe(CNS)_6]^{---}$.

complexes qui ne donnent pas la coloration. A ces corps appartiennent les fluorures, car l'ion F^- donne avec Fe^{+++} le complexe très peu dissocié $[FeF_6]^{---}$. On peut le vérifier expérimentalement en ajoutant NH_4CNS à une solution de sel de fer trivalent et en faisant agir ensuite NH_4F ou NaF. La coloration provoquée par la formation de $Fe(CNS)_3$ disparaît par suite de la réaction :

$$Fe(CNS)_3 + 6F^- = [FeF_6]^{---} + 3CNS^-$$

La disparition de la coloration se produit aussi lorsqu'on ajoute de l'acide phosphorique, des oxalates, tartrates, citrates, etc.

5. Le *ferrocyanure de potassium* $K_4[Fe(CN)_6]$ forme avec l'ion Fe^{+++} un précipité bleu foncé, appelé *bleu de Prusse* :

$$4Fe^{+++} + 3[Fe(CN)_6]^{====} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$$

Une acidulation modérée de la solution favorise cette réaction essentielle de l'ion Fe^{+++}. Une acidulation trop forte n'est pas à recommander, car dans ce cas le précipité se redissout, de même que si on ajoute un trop grand excès de réactif. Les bases décomposent le bleu de Prusse avec formation d'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$.

6. L'*hydrogénophosphate de sodium* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ donne avec l'ion Fe^{+++} un précipité jaune pâle de $FePO_4$, soluble dans les acides forts, mais *insoluble* dans l'acide acétique (faire l'expérience !). La réaction a pour équation

$$Fe^{+++} + 2HPO_4^{--} = FePO_4 \downarrow + H_2PO_4^- \qquad (\text{cf. } Al^{+++})$$

7. *Réactions d'oxydo-réduction.* Puisque l'ion Fe^{+++} est capable d'être réduit en Fe^{++}, c'est un oxydant.

Si on fait passer du sulfure d'hydrogène dans une solution acidifiée d'un sel de fer trivalent, H_2S est oxydé en soufre qui précipite en formant un trouble blanc :

$$2Fe^{+++} + H_2S = 2Fe^{++} + 2H^+ + S \downarrow$$

Cette réaction se produit également lors de la dissolution du précipité de Fe_2S_3 dans les acides (§ 52). L'ion Fe^{+++} oxyde aussi les ions Sn^{++} en Sn^{++++} et I^- en I_2 :

$$Sn^{++} + 2Fe^{+++} = Sn^{++++} + 2Fe^{++}$$
$$2I^- + 2Fe^{+++} = I_2 + 2Fe^{++}$$

Cette dernière réaction se manifeste par le brunissement d'une solution de KI quand on y ajoute un sel de fer (III). Si on ajoute dans le même tube à essai un peu de benzène C_6H_6, dans lequel I_2 est plus soluble que dans l'eau, et qu'on agite le tube, la plus grande partie de I_2 passe dans la couche de solvant et la colore en violet (couleur caractéristique des solutions d'iode dans le benzène).

L'ion Fe^{+++} est toutefois un oxydant *faible*, c'est-à-dire peu actif chimiquement. Aussi il ne peut oxyder que les réducteurs les plus forts, comme ceux indiqués plus haut. Les réducteurs plus faibles tels que les ions Br^-, Cl^-, etc., ne sont pas oxydés * par les ions Fe^{+++}.

8. *Recherche de* Fe^{III} *par la méthode de trituration (de Flavitski).* Dans une petite capsule de porcelaine (ou sur une plaque à godets), on met quelques cristaux de $Fe_2(SO_4)_3$ solide et on les broie avec l'extrémité la moins large d'un pilon de porcelaine avec une quantité à peu près égale de NH_4CNS solide. Le mélange prend une couleur brun-rouge par suite de la formation de $Fe(CNS)_3$. Si on veut rechercher l'ion Fe^{+++} dans une solution par ce procédé, il faut en évaporer jusqu'à siccité quelques gouttes avec une ou deux gouttes de H_2SO_4 2 N et, après refroidissement du résidu sec obtenu, effectuer la réaction décrite ci-dessus.

Réactions du cation Fe^{++}

Les solutions de sels de l'oxyde ferreux sont de couleur vert pâle. Les solutions diluées sont incolores.

1. Les *bases fortes* NaOH et KOH précipitent l'ion Fe^{++} en l'absence d'air sous forme d'un précipité de $Fe(OH)_2$ blanc (et, dans les conditions ordinaires, vert sale) :

$$Fe^{++} + 2OH^- = Fe(OH)_2 \downarrow$$

Le précipité s'oxyde rapidement à l'air et sa couleur change, ce qu'on peut observer aisément en le filtrant. Le produit final de l'oxydation est $Fe(OH)_3$. Le précipité de $Fe(OH)_2$ se dissout dans les acides, mais pas dans les bases.

2. L'*ammoniaque* NH_4OH précipite aussi $Fe(OH)_2$ (précipitation incomplète), mais en présence de sels d'ammonium, la précipitation n'a pas lieu. La cause en est, comme dans le cas de $Mg(OH)_2$, la valeur relativement élevée du produit de solubilité de $Fe(OH)_2$ ($Ps = 4{,}8 \cdot 10^{-16}$) qui n'est pas atteinte pour la concentration des ions OH^- dans un mélange de solutions d'ammoniaque et d'un sel ammoniacal. Mais si on laisse reposer, les produits d'oxydation de $Fe(OH)_2$ par l'oxygène atmosphérique précipitent peu à peu.

3. Les *carbonates des métaux alcalins et d'ammonium* forment avec l'ion Fe^{++} un précipité blanc de $FeCO_3$ qui brunit rapidement à l'air par suite de son oxydation en $Fe(OH)_3$:

$$4FeCO_3 + 6H_2O + O_2 \rightleftarrows 4Fe(OH)_3 \downarrow + 4CO_2 \uparrow$$

* La question de la « force » des oxydants et des réducteurs sera étudiée en détail aux §§ 61-64.

4. Le *ferricyanure de potassium** $K_3[Fe(CN)_6]$ donne avec l'ion Fe^{++} un précipité bleu, appelé *bleu de Turnbull*:

$$3Fe^{++} + 2[Fe(CN)_6]^{---} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$

Le précipité est insoluble dans les acides, mais est décomposé par les bases. Cette réaction est la plus caractéristique de l'ion ** Fe^{++}.

5. La *diméthylglyoxime* donne avec l'ion Fe^{++} des complexes internes rouges solubles dans l'eau. La réaction s'effectue en milieu ammoniacal, en présence d'acide tartrique qui complexe les ions Fe^{++} pour éviter qu'ils ne donnent avec l'ammoniaque un précipité de $Fe(OH)_3$.

Comme la diméthylglyoxime est le réactif de choix de l'ion Ni^{++} avec lequel elle forme un précipité rose, la présence de l'ion Fe^{++} gêne l'identification de l'ion Ni^{++}. On ne peut utiliser cette réaction pour la recherche de Fe^{++} qu'en cas d'absence certaine de l'ion Ni^{++} (ou après l'avoir complexé par KCN à l'état de $[Ni(CN)_4]^{--}$ stable).

6. *Oxydation de* Fe^{++} *en* Fe^{+++}. L'ion Fe^{+++} possède les propriétés d'un oxydant faible, alors que l'ion Fe^{++} est réducteur et il peut être oxydé par une série d'oxydants, tels que $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide, HNO_3, etc. Arrêtons-nous en détail sur son oxydation par l'acide nitrique. Cette réaction a pour équation

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO \uparrow$$

ou

$$3Fe^{++} + 4H^+ + NO_3^- = 3Fe^{+++} + 2H_2O + NO \uparrow$$

Pour effectuer la réaction, on acidifie une solution d'un sel de fer divalent par une solution 2 N de H_2SO_4, on ajoute environ 1 ml d'acide nitrique concentré, on chauffe jusqu'à disparition de la coloration brune due à la formation d'un complexe $[Fe(NO)]SO_4$ instable qui se décompose à chaud.

La même réaction se produit par dissolution dans l'acide nitrique du sulfure de fer divalent:

$$FeS + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + S \downarrow + 2H_2O + NO \uparrow$$

ou

$$FeS + 4H^+ + NO_3^- = Fe^{+++} + S \downarrow + 2H_2O + NO \uparrow$$

On se sert de cette réaction pour oxyder Fe^{++} en Fe^{+++}, après séparation des cations du IIIème groupe des cations du Ier et du IIème

* Sel de l'acide ferricyanhydrique $H_3[Fe(CN)_6]$, dans lequel le fer est trivalent. Ne pas confondre ce réactif avec $K_4[Fe(CN)_6]$ utilisé pour la recherche de Fe^{+++}.

** $K_3[Fe(CN)_6]$ ne donne pas de précipité avec les ions Fe^{+++}, mais la solution prend une coloration brun foncé. Les ions Fe^{++} donnent avec $K_4[Fe(CN)_6]$ un précipité blanc de $Fe_2[Fe(CN)_6]$ qui bleuit à l'air par suite de l'oxydation du fer ferreux et de la transformation du précipité en bleu de Prusse.

groupe. C'est commode pour l'analyse, car dans les réactions de séparation l'ion Fe^{+++} précipite plus complètement que l'ion Fe^{++}.

L'oxydation de Fe^{II} en Fe^{III} se produit également par action de l'eau oxygénée tant en milieu acide qu'en milieu basique. Dans ce dernier cas, la réaction a pour équation

$$2Fe^{++} + H_2O_2 + 4OH^- = 2Fe(OH)_3 \downarrow$$

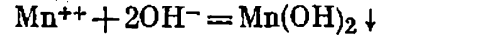
§ 56. Réactions du cation Mn^{++}

Les solutions de sels de manganèse sont de couleur rose pâle; les solutions diluées sont incolores.

1. Les *bases fortes* NaOH et KOH donnent avec les ions Mn^{++} un précipité blanc de $Mn(OH)_2$ soluble dans les acides, mais insoluble dans les bases:

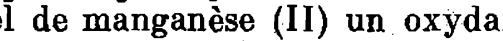
$$Mn^{++} + 2OH^- = Mn(OH)_2 \downarrow$$

Le précipité brunit rapidement à l'air par suite de l'oxydation qu'il subit: il se forme un composé de manganèse tétravalent, l'acide manganeux $MnO(OH)_2$ ou H_2MnO_3. Si, en même temps que la base, on fait agir sur un sel de manganèse (II) un oxydant tel que l'eau oxygénée ou l'eau de brome, $MnO(OH)_2$ se forme immédiatement et précipite sous forme d'un précipité brun foncé:



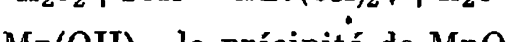
$$Mn^{++} + H_2O_2 + 2OH^- = MnO(OH)_2 \downarrow + H_2O$$

A la différence de $Mn(OH)_2$, le précipité de $MnO(OH)_2$ n'est pas soluble dans H_2SO_4 dilué. Si toutefois, outre H_2SO_4, on ajoute 1 ou 2 gouttes de solution de H_2O_2 qu'on chauffe, le produit se dissout (faire l'expérience!). Dans ces conditions (c'est-à-dire en milieu acide), H_2O_2 agit sur Mn^{IV} comme réducteur en s'oxydant pour donner de l'oxygène libre *:



$$MnO(OH)_2 + H_2O_2 + 2H^+ = Mn^{++} + 3H_2O + O_2 \uparrow$$

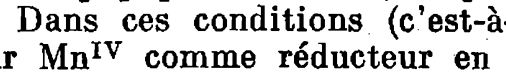
La réduction du manganèse (IV) en manganèse (II) lorsqu'on dissout le précipité de $MnO(OH)_2$ dans H_2SO_4 peut être obtenue également en ajoutant une solution de nitrite ($NaNO_2$ ou KNO_2) qui s'oxyde en nitrate ($NaNO_3$ ou KNO_3). Contrairement à l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique dissout $MnO(OH)_2$ (à chaud), le rôle de réducteur étant joué dans ce cas par les ions Cl^- qui s'oxydent en Cl_2:



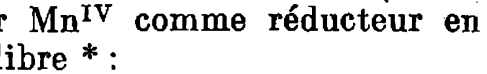
$$MnO(OH)_2 + 4HCl = MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2 \uparrow$$

2. De même que les bases fortes, l'*ammoniaque* NH_4OH précipite l'ion Mn^{++}. Mais la précipitation n'est pas complète, puisque les

* Le schéma de redistribution des électrons est ici:



$$O_2^{-} - 2e = O_2$$



$$Mn^{+IV} + 2e = Mn^{++}$$

ions NH_4^+ s'accumulent dans la réaction :

$$Mn^{++} + 2NH_4OH \rightleftarrows Mn(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$$

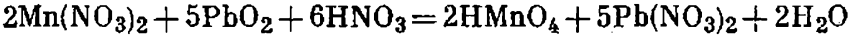
De ce fait le pH de la solution tombe au-dessous de 10,3 (valeur nécessaire pour la précipitation complète de l'hydroxyde manganeux). Si on ajoute à la solution assez de NH_4Cl, le pH de la solution diminuera tellement que le précipité de $Mn(OH)_2$ ne se formera pas. Des réactions analogues ont été observées dans le cas de $Mg(OH)_2$ et de $Fe(OH)_2$. Le comportement de l'ion Mn^{++} vis-à-vis d'un mélange d'ammoniaque et d'un sel ammoniacal est utilisé pour le séparer des ions Al^{+++}, Cr^{+++} et Fe^{+++}, qui précipitent pratiquement complètement sous l'action de ce mélange sous forme de $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ et $Fe(OH)_3$. Mais cette séparation n'est pas rigoureuse, car l'ion Mn^{++} est progressivement oxydé en milieu ammoniacal par l'oxygène atmosphérique en manganèse tétravalent qui précipite sous forme de $MnO(OH)_2$.

3. Les *carbonates des métaux alcalins et d'ammonium* donnent un précipité blanc de $MnCO_3$, soluble dans les acides.

4. L'*hydrogénophosphate de sodium* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ donne un précipité blanc de $Mn_3(PO_4)_2$, soluble dans les acides minéraux et *dans l'acide acétique* (différence avec Al^{+++}, Cr^{+++} et Fe^{+++}).

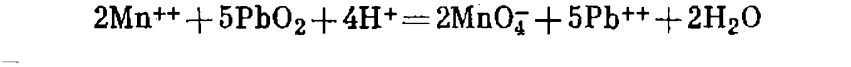
5. L'*oxydation* de Mn^{++} en MnO_4^- qui a une grande importance pour l'identification de l'ion Mn^{++} peut être réalisée par action de différents oxydants. Examinons les méthodes suivantes.

a. *Oxydation par le dioxyde de plomb* PbO_2. On prend dans un tube à essai un peu de PbO_2 (ou de Pb_3O_4) en poudre, on ajoute de l'acide nitrique (densité relative 1,2) et on chauffe à ébullition avec précaution, en agitant constamment et légèrement le tube (*la liqueur risque d'être projetée à l'extérieur*!). On laisse le précipité de PbO_2 se déposer et on observe si la solution surnageante n'a pas pris une teinte rougeâtre. Si cela s'est produit, les réactifs utilisés contiennent du manganèse et ne conviennent pas pour l'expérience. En l'absence de coloration, on ajoute dans le tube à essai *très peu* (1 goutte) de solution où l'on recherche Mn^{++}. Il faut utiliser une solution ne contenant pas d'ions Cl^-, par exemple $MnSO_4$ ou $Mn(NO_3)_2$. On agite le contenu du tube et on chauffe de nouveau. L'ion Mn^{++} est oxydé en acide permanganique $HMnO_4$ qui a une coloration rouge violacé * caractéristique :



$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

ou



$$2Mn^{++} + 5PbO_2 + 4H^+ = 2MnO_4^- + 5Pb^{++} + 2H_2O$$

* Si on obtient une coloration très faible, on ajoute encore 1 à 2 gouttes de solution de sel de manganèse (II) et on chauffe de nouveau.

On voit d'après cette équation que l'oxydant est ici PbO_2 ou plus précisément le plomb (IV) qui entre dans sa composition et qui est réduit en plomb (II).

Pour réaliser cette réaction et la suivante, *il faut ajouter très peu de solution de manganèse* (II), car un excès de cette solution réduirait * l'ion MnO_4^- formé en $MnO(OH)_2$:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{++} + 7H_2O = 5MnO(OH)_2 + 4H^+$$

On peut le vérifier expérimentalement en ajoutant encore à la solution rouge violacé obtenue 1 à 2 ml de solution de sel de manganèse (II) et en chauffant de nouveau. La coloration se maintient-elle? Pour la même raison, *il ne doit y avoir dans la solution aucun autre réducteur, en particulier pas d'ions* Cl^-, car ils réduisent aussi l'ion MnO_4^- en $MnO(OH)_2$ ou même en Mn^{++}:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- = 2Mn^{++} + 8H_2O + 5Cl_2 \uparrow$$

b. *Oxydation par le persulfate d'ammonium* $(NH_4)_2S_2O_8$. On effectue cette réaction ** en présence d'un catalyseur, les ions Ag^+:

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

ou

$$2Mn^{++} + 5S_2O_8^{--} + 8H_2O = 2MnO_4^- + 10SO_4^{--} + 16H^+$$

En l'absence d'ion Ag^+ ainsi qu'en présence d'un excès d'ions Mn^{++}, il se forme un précipité brun de $MnO(OH)_2$ à la place de MnO_4^-.

Pour effectuer la réaction, on ajoute à 1 ou 2 ml de solution de $(NH_4)_2S_2O_8$ un peu de solution 2 N de H_2SO_4 (ou de HNO_3), quelques gouttes de solution d'un sel d'argent et on chauffe. Dans le mélange oxydant, on met avec un agitateur la *quantité minimale* (voir ci-dessus) de solution où l'on recherche Mn^{++} et qui ne contient pas d'ions Cl^- et on agite. Si la coloration framboise obtenue est trop faible, on peut ajouter un peu de solution étudiée. Si, au contraire, il se forme un précipité brun de $MnO(OH)_2$, cela indique que la concentration des ions Mn^{++} est trop élevée ***. Dans ce cas, on recommence l'expérience en diluant préalablement avec de l'eau la solution étudiée à plusieurs fois son volume.

Comme l'ion Cr^{+++} est également oxydé par $(NH_4)_2S_2O_8$ en $Cr_2O_7^{--}$ (p. 287), on peut grâce à cette réaction combiner la recherche de Mn^{++} et celle de Cr^{+++}. A ces fins, après avoir effectué la réaction pour Mn^{++}, on ajoute dans le même tube à essai ~1 ml de solution

---

* Le schéma de redistribution des électrons est ici:

$$\begin{array}{l|l} Mn^{++} - 2e = Mn^{+IV} & 3 \\ Mn^{+VII} + 3e = Mn^{+IV} & 2 \end{array}$$

** V. la note * p. 288.

*** Naturellement, s'il n'y a pas de réducteurs dans la solution.

étudiée et on chauffe de nouveau. On filtre le précipité de $MnO(OH)_2$ formé et on recherche dans le filtrat (*après refroidissement*) l'ion $Cr_2O_7^{--}$ en le transformant en H_2CrO_6.

c. *Oxydation par le bismuthate de sodium* * $NaBiO_3$. On l'effectue selon l'équation

$$2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5NaNO_3 + 7H_2O$$

ou

$$2Mn^{++} + 5NaBiO_3 + 14H^+ = 2MnO_4^- + 5Bi^{+++} + 5Na^+ + 7H_2O$$

A la différence des réactions étudiées précédemment, celle-ci se fait à froid et, par conséquent, un excès de sel de manganèse (II) et de petites quantités de chlorures ne la gênent pas. Il ne doit pas y avoir d'autres réducteurs.

Pour effectuer la réaction, on prend dans un tube à essai 1 ou 2 ml de HNO_3 dilué froid, on ajoute quelques gouttes de solution de sel de manganèse (II) étudiée à un peu de $NaBiO_3$ en poudre. On agite, on laisse se déposer l'excès de réactif, puis on observe la coloration framboise apparue dans la solution.

L'acide permanganique $HMnO_4$ qui s'est formé dans les réactions étudiées est un des oxydants les plus forts. Il est capable d'oxyder une grande quantité de réducteurs différents. Si cette oxydation a lieu en milieu acide, Mn^{VII} est réduit à l'état de Mn^{II}, c'est-à-dire en cation Mn^{++}. Dans les réactions d'oxydation par le permanganate en milieu alcalin ou neutre, Mn^{VII} n'est réduit qu'à l'état de Mn^{IV}, sous forme d'un précipité brun de $MnO(OH)_2$.

Il est bon de vérifier par l'expérience certaines réactions d'oxydation provoquées par l'ion MnO_4^-. A une solution d'un sel de fer ferreux acidifiée par H_2SO_4, on ajoute goutte à goutte une solution diluée de permanganate de potassium et on observe sa décoloration. La réaction se déroule ainsi :

$$5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O$$

La décoloration de $KMnO_4$ se produit aussi lorsqu'on l'ajoute à une solution d'acide oxalique (d'oxalate quelconque) chauffée presque à ébullition et acidifiée par H_2SO_4 (p. 263) :

$$5C_2O_4^{--} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{++} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

Les deux réactions indiquées sont utilisées en analyse quantitative.

La réduction des ions MnO_4^- en cations Mn^{++} s'obtient également par action de l'eau oxygénée en tant que réducteur :

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{++} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

* Le réactif se prépare par fusion d'un sel de bismuth avec le peroxyde de sodium. Comme dans la réaction avec PbO_2, il faut s'assurer de la pureté des réactifs par un essai à blanc.

L'équation a été déduite p. 265.

6. La *benzidine* $C_{12}H_8(NH_2)_2$ est oxydée par les composés du manganèse (IV) avec formation de composés de couleur bleue. La réaction s'effectue commodément à la touche.

On dépose une goutte de solution d'un sel de manganèse (II) sur une bande de papier-filtre et on traite par des vapeurs d'ammoniac. $Mn(OH)_2$ formé est rapidement oxydé par l'oxygène de l'air en $MnO(OH)_2$; la tache brunit alors. Si on fait ensuite agir sur elle une solution d'acétate de benzidine, $MnO(OH)_2$ oxyde celui-ci et la tache bleuit * (cf. la réaction correspondante de l'ion CrO_4^{--}). La réaction permet d'identifier 0,15 μg de Mn^{++}. Dilution limite: 1 : 330 000.

En présence de grandes quantités de Co^{++} un faible bleuissement peut apparaître même en l'absence de Mn^{++}. Pour l'éviter, il faut traiter la goutte sur le papier par une goutte de solution de chlorure d'ammonium, avant de mettre l'ammoniaque.

7. Le *chlorure d'argent* AgCl est réduit par les ions Mn^{++} en argent métallique. Cette réaction se fait à la touche.

On dépose sur une bande de papier-filtre une goutte de solution de HCl. On touche le centre de la tache humide ainsi obtenue avec un capillaire contenant une solution de sel d'argent. Le précipité de AgCl se forme alors sur le papier. On lave soigneusement le précipité en touchant le centre de la tache avec un capillaire contenant autant d'eau qu'il est possible de retenir par capillarité. On maintient le capillaire jusqu'à ce que le diamètre de la tache augmente de deux ou trois fois **. On mouille ensuite le précipité lavé avec une goutte de solution où l'on recherche Mn^{++}, et on fait agir une petite goutte d'une solution concentrée de NaOH. En présence de Mn^{++} qui réduit AgCl en argent métallique, la tache noircit ***:

$$2AgCl + Mn^{++} + 4OH^- = 2Ag\downarrow + MnO(OH)_2\downarrow + 2Cl^- + H_2O$$

* La réaction entre $MnO(OH)_2$ et la benzidine peut être représentée par les équations suivantes:

$$C_{12}H_8(NH_2)_2 + MnO(OH)_2 + 2CH_3COOH = C_{12}H_8(NH)_2 + Mn(CH_3COO)_2 + 3H_2O$$

$$C_{12}H_8(NH)_2 + C_{12}H_8(NH_2)_2 = C_{12}H_8(NH)_2 - C_{12}H_8(NH_2)_2$$

Dans le premier stade de la réaction, les groupements amines $-NH_2$ de la benzidine sont oxydés en groupements imines $=NH$ par $MnO(OH)_2$. Dans le second, la molécule de $C_{12}H_8(NH)_2$ obtenue s'unit à une deuxième molécule de benzidine pour former un composé de couleur bleue.

** En cas de nécessité, on peut répéter l'opération.

*** Cette réaction a été proposée par N. Tananaev et I. Tananaev. Le réactif le plus commode est une solution ammoniacale de $AgNO_3$. Il est préparé de la façon suivante: on ajoute à une solution saturée de $AgNO_3$ autant d'ammoniaque concentrée qu'il en faut pour dissoudre le précipité initialement formé. On rajoute ensuite cette même quantité d'ammoniaque. Ayant obtenu ce réactif pour identifier Mn^{++} on dépose sur une bande de papier-filtre successivement une goutte de solution étudiée et une goutte de réactif.

8. *Réaction microcristalloscopique.* Si on met un petit cristal d'acide oxalique dans une solution de sel de manganèse (II), il se forme des cristaux caractéristiques de $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$ (fig. 31). Limite de sensibilité : 1 μg de Mn^{++}. Cette réaction est gênée par la présence de cations formant des précipités avec l'acide oxalique (Zn^{++}, Ca^{++}, Ba^{++} et autres), ainsi que par la présence d'acides minéraux et de grandes quantités de sels des métaux alcalins.

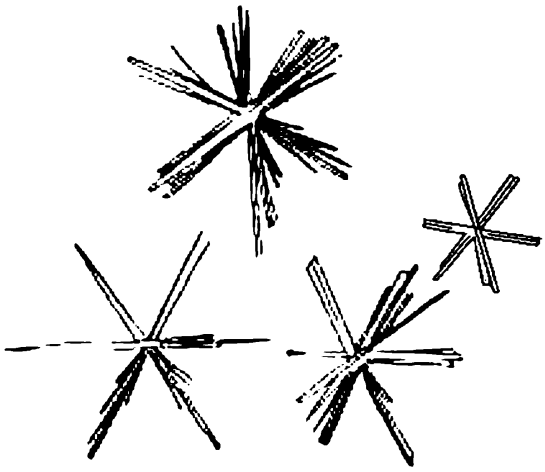


Fig. 31. Cristaux de $MnC_2O_4 \cdot 3H_2O$

9. *Réactions par voie sèche.* a. On *forme des perles* de Na_2CO_3 sur la boucle du fil de platine de la même façon qu'on obtient des perles de borax ou de phosphate de sodium. On prend avec ces perles un peu de substance solide (par exemple $MnSO_4$ ou le précipité de $MnO(OH)_2$) dans laquelle on recherche le manganèse et on calcine fortement. On prend ensuite avec les perles un peu de cristaux de $KClO_3$ et on calcine de nouveau avec précautions. Les perles vertes (ou bleues) indiquent la présence de manganèse dans la substance étudiée. Dans le cas de $MnO(OH)_2$, la réaction est :

$$3MnO(OH)_2 + 3Na_2CO_3 + KClO_3 = 3Na_2MnO_4 + KCl + 3H_2O \uparrow + 3CO_2 \uparrow$$

Le composé obtenu, Na_2MnO_4, est un sel de l'acide manganique H_2MnO_4, dans lequel le manganèse est hexavalent ; ce sel est vert ; c'est sa présence qui détermine la couleur des perles.

b. On utilise souvent la *méthode par trituration.* On triture une petite portion de mélange solide étudié avec 1 ou 2 cristaux de $AgNO_3$ et quelques cristaux de Na_2CO_3. En présence de manganèse, le mélange noircit au bout de 2 ou 3 minutes par suite de la réduction de $AgNO_3$ par le manganèse (II) en argent métallique.

Pour accélérer la réaction, on peut ne pas ajouter Na_2CO_3 et triturer le mélange avec 1 ou 2 petits cristaux de $AgNO_3$, puis le traiter par une goutte de solution de NH_4OH. Le mélange noircit instantanément. Equation de la réaction

$$MnSO_4 + 2AgNO_3 + 4NH_4OH = 2Ag \downarrow + MnO(OH)_2 \downarrow + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4NO_3 + H_2O$$

§ 57. Réactions du cation Zn^{++}

L'ion Zn^{++} est incolore.

1. Les *bases fortes* NaOH et KOH forment avec l'ion Zn^{++} un précipité blanc de $Zn(OH)_2$ soluble tant dans les acides que dans

les bases (amphotère) :

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

(H_2ZnO_2)

Na_2ZnO_2 est le zincate de sodium.

Equation de la réaction sous sa forme ionique :

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ = Zn^{++} + 2H_2O$$

$$H_2ZnO_2 + 2OH^- = ZnO_2^{--} + 2H_2O$$

A la différence des aluminates, les zincates ne donnent pas de précipité de $Zn(OH)_2$ par action de NH_4Cl, car l'hydroxyde de zinc est soluble dans les sels ammoniacaux (voir ci-dessous).

2. L'*ammoniaque* NH_4OH donne un précipité de $Zn(OH)_2$ soluble dans un excès de NH_4OH (et dans les sels ammoniacaux), ce qui est dû à la formation d'ions complexes de zincammine $[Zn(NH_3)_6]^{++}$:

$$Zn(OH)_2 + 6NH_4OH = [Zn(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$$

L'ion Zn^{++} n'est donc pas précipité par NH_4OH en présence de sels d'ammonium.

3. Les *carbonates des métaux alcalins et d'ammonium* forment un précipité blanc de composition variable, soluble dans les acides.

4. L'*hydrogénophosphate de sodium* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ donne un précipité blanc de $Zn_3(PO_4)_2$ soluble dans les acides et l'ammoniaque. En présence de sels ammoniacaux, c'est le sel double $ZnNH_4PO_4$, moins soluble, qui précipite (cf. avec Mg^{++}).

5. Le *sulfure d'hydrogène* H_2S précipite les ions Zn^{++} sous forme de précipité blanc de ZnS :

$$Zn^{++} + H_2S \rightleftarrows ZnS\downarrow + 2H^+$$

Le comportement de Zn^{++} vis-à-vis de H_2S le distingue de tous les autres cations du troisième groupe (qui ne sont pas précipités par le sulfure d'hydrogène) et le rapproche des cations du quatrième groupe. La précipitation de Zn^{++} s'explique par le fait que le produit de solubilité de ZnS est beaucoup plus faible que ceux des autres sulfures des cations du IIIème groupe. Le calcul et l'expérience montrent que la précipitation quasi complète de Zn^{++} est atteinte même en solution acide, si le pH de la solution n'est pas inférieur à 2.

En faisant agir H_2S à pH 2, on peut identifier l'ion Zn^{++} en présence d'autres cations du IIIème groupe (et aussi du Ier et du IIème groupe).

La réaction n'est gênée que par l'ion Fe^{+++}, parce qu'il oxyde H_2S à l'état de soufre libre qui donne un précipité blanc ressemblant

à ZnS. Naturellement, il ne doit y avoir dans la solution aucun autre oxydant tel qu'ion MnO_4^-, ion $Cr_2O_7^{--}$, eau oxygénée.

Dans l'analyse systématique des cations, on procède à l'analyse du IIIème groupe après avoir précipité par le sulfure d'hydrogène en milieu acide (pH 0,5) les cations du IVème et du Vème groupe. L'ion Fe^{+++} est alors réduit en Fe^{++} qui ne gêne pas la recherche de Zn^{++}. Si on augmente le pH de la solution obtenue lors de la séparation des cations du IVème et du Vème groupe en le faisant passer de 0,5 à 2 (c'est-à-dire si on diminue la concentration des ions H^+ de 0,3 à 0,01 ion-g/l) et qu'on fasse agir H_2S, on peut alors identifier l'ion Zn^{++} par la formation d'un précipité blanc de ZnS soluble dans les acides. Le plus simple pour obtenir un pH 2 est d'ajouter à la solution un tampon formique HCOOH + $HCOONH_4$, c'est-à-dire un mélange d'acide formique libre et de formiate quelconque, pris aux concentrations convenables.

Si le IVème et le Vème groupe sont absents, le plus commode pour éliminer les ions Fe^{+++} gênants est d'agiter la solution avec $CaCO_3$ en poudre. Les acides présents dans la solution sont alors neutralisés et le pH s'élève à 5 environ. Comme la précipitation complète de $Fe(OH)_3$ est atteinte dès pH 3,5 (v. *Tableau 10*), les ions Fe^{+++} sont éliminés. $Al(OH)_3$ et partiellement $Cr(OH)_3$ précipitent avec $Fe(OH)_3$. Par contre, tous les ions Zn^{++} restent dans la solution, parce que la précipitation de $Zn(OH)_2$ ne commence qu'à pH 6,5. La réaction avec $CaCO_3$ doit s'effectuer à froid, car le réchauffement renforce l'hydrolyse de ce sel à tel point que $Zn(OH)_2$ risque de précipiter aussi.

Après avoir éliminé le précipité d'hydroxydes formé par $CaCO_3$ et l'excès de réactif, on recherche Zn^{++} dans le filtrat par le sulfure d'hydrogène à pH 2. On peut obtenir un pH 2 en ajoutant un mélange tampon formique à la solution presque neutre, obtenue par le procédé décrit précédemment, ou encore en ajoutant *exactement* $^1/_4$ de son volume d'une solution 0,05 N de HCl. En effet, la concentration de la solution de HCl diminue alors de 5 fois, c'est-à-dire qu'elle devient 0,01 N, et le pH de cette solution est égal à 2.

La méthode de recherche de l'ion Zn^{++} sur des portions séparées au moyen de la réaction qui vient d'être étudiée est donnée dans la description de la marche de l'analyse du troisième groupe (p. 321). Si on l'effectue avec un soin suffisant, on obtient des résultats tout à fait sûrs.

6. Le *ferrocyanure de potassium* $K_4[Fe(CN)_6]$ forme avec l'ion Zn^{++} un précipité blanc d'un sel double, le ferrocyanure de potassium et de zinc, soluble dans les bases :

$$3ZnSO_4 + 2K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow + 3K_2SO_4$$

$$3Zn^{++} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{----} = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$

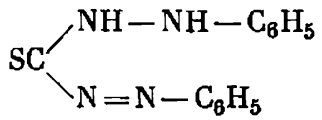
Cette réaction permet de distinguer Zn^{++} d'avec Al^{+++} qui ne forme pas de précipité avec $K_4[Fe(CN)_6]$.

7. Le *ferricyanure de potassium* $K_3[Fe(CN)_6]$ donne avec l'ion Zn^{++} un précipité marron jaune de ferricyanure de zinc $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ soluble dans HCl et NH_4OH.

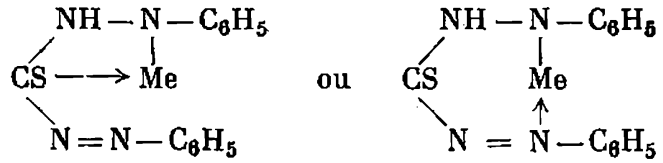
8. La *dithizone* *, employée sous forme de solution dans le chloroforme $CHCl_3$ ou dans le tétrachlorure de carbone CCl_4, donne avec l'ion Zn^{++} un complexe interne rouge framboise ; à la différence des dithizonates d'autres éléments, ce sel colore en milieu alcalin non seulement la couche de $CHCl_3$ ou de CCl_4, mais aussi la couche aqueuse. La réaction est utilisée pour la recherche fractionnée de Zn^{++} en présence d'autres cations, en particulier de tous les cations du IIIème groupe. Le plus commode est de la réaliser de la façon suivante. On traite dans un petit creuset (ou sur un verre de montre) 3 gouttes de solution étudiée par une petite quantité de peroxyde de sodium Na_2O_2 solide. Après la cessation de la réaction tumultueuse, on dépose avec un capillaire sur une bande de papier le précipité d'hydroxydes et une goutte de solution pouvant contenir des ions ZnO_2^{--}, AlO_2^- et CrO_4^{--} ainsi qu'un excès de NaOH. On ne doit pas soulever l'extrémité du capillaire tant qu'il n'est pas apparu autour du précipité une zone aqueuse d'une largeur de quelques millimètres. On trace le contour de la tache humide à l'aide d'un autre capillaire avec une solution de dithizone. L'apparition d'un anneau rouge framboise caractéristique indique la présence de l'ion Zn^{++}. En l'absence de l'ion Zn^{++}, il se forme un anneau orange, couleur caractéristique de la dithizone en milieu alcalin. Pour distinguer avec certitude ces deux colorations, il faut déposer sur le papier une goutte de solution 2N de NaOH et faire agir sur elle une goutte de dithizone **. Il est commode de combiner cette réaction et la

---

* Ou la diphénylthiocarbazone de formule



Ce réactif donne avec beaucoup de métaux lourds des complexes internes colorés auxquels on attribue la structure



** La méthode décrite pour cette réaction a été proposée par L. Orlova.

recherche du chrome par la réaction à la touche avec la benzidine, décrite plus haut.

9. *Action de mercurithiocyanate d'ammonium* $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ en présence de $CoCl_2$. On met dans un tube à essai 1 ml d'une solution *très diluée* (0,02%, pas plus concentrée!) de $CoCl_2$ et on ajoute un égal volume de $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$. On frotte pendant 30 secondes la paroi du tube avec un agitateur pour s'assurer s'il ne se forme pas de précipité bleu. On ajoute ensuite dans le même tube 1 ou 2 gouttes de solution d'un sel de zinc et on frotte de nouveau avec l'agitateur pas plus de 30 secondes. Il se forme alors rapidement un précipité bleu ou bleu clair contenant $Co[Hg(CNS)_4]$ et $Zn[Hg(CNS)_4]$. La réaction se déroule ainsi :

$$CoCl_2 + (NH_4)_2[Hg(CNS)_4] = Co[Hg(CNS)_4] \downarrow + 2NH_4Cl$$

$$ZnSO_4 + (NH_4)_2[Hg(CNS)_4] = Zn[Hg(CNS)_4] \downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

Le précipité blanc de $Zn[Hg(CNS)_4]$ dérivé de l'ion Zn accélère en tant qu'*inducteur* la précipitation de $Co[Hg(CNS)_4]$ bleu qui, en l'absence de $Zn[Hg(CNS)_4]$, peut rester des heures sans précipiter (formation d'une solution sursaturée). Il se forme alors des cristaux mixtes, colorés en bleu pâle ou en bleu foncé selon la quantité de Zn^{++}. Il faut tenir compte que dans les *solutions de sels de cobalt plus concentrées*, $Co[Hg(CNS)_4]$ *précipite rapidement même en l'absence de* Zn^{++}. Aussi ne peut-on employer des solutions de $CoCl_2$ d'une concentration supérieure à 0,02 %.

Il est clair que Co^{++} en grandes quantités gêne la réaction. Les ions Ni^{++} et Fe^{+++} la gênent aussi, en formant avec $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ des précipités de couleur verdâtre. En présence de l'ion Fe^{+++}, on peut obtenir un précipité violet. En outre, la couleur du précipité peut être masquée par suite de la formation du thiocyanate ferrique, $Fe(CNS)_3$ intensément coloré. On peut éviter ces complications en complexant les ions Fe^{+++} par NaF ou NH_4F à l'état de $[FeF_6]^{---}$.

Cette réaction ne doit pas être opérée en milieu fortement acide, car le précipité de $Zn[Hg(CNS)_4]$ est soluble dans les acides concentrés. Par action des bases, le précipité, de même que le réactif employé $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$, est décomposé avec formation d'un précipité jaune de HgO. La réaction s'effectue donc en solution légèrement ou modérément acide (la concentration de l'acide ne doit pas dépasser 0,5 N).

10. *Réaction avec le violet de méthyle.* Si on fait agir sur une solution neutre ou très faiblement acide d'un sel de zinc un colo-

rant organique, le violet de méthyle *, en présence de NH_4CNS, on obtient une suspension de fins cristaux du sel ayant pour cation le colorant organique et pour anion le complexe $[Zn(CNS)_4]^{--}$; par transparence, la suspension est colorée en violet.

Dans la pratique, le mieux est de réaliser cette réaction de la façon suivante. A 2 ml d'eau, on ajoute 5 gouttes d'une solution saturée d'acide tartrique **, 1 goutte de solution de HCl (densité relative 1,12), 2 gouttes de solution à 20 % de NH_4CNS et 1 goutte d'une solution à 0,06 % de violet de méthyle. On partage en deux moitiés la solution qui s'est colorée en vert bleuâtre (sous l'influence des ions H^+). On conserve une moitié comme témoin. On ajoute à l'autre 1 ou 2 gouttes de solution où on recherche Zn^{++} et on agite. Le virage au violet (ou au bleu si la concentration de zinc est faible) indique la présence de l'ion Zn^{++}.

Un excès d'acide nuit à la réaction; pour l'effectuer, il faut donc neutraliser aussi exactement que possible les solutions acides.

Il faut aussi respecter rigoureusement les indications concernant le dosage et les concentrations de tous les réactifs utilisés, autrement le résultat de l'essai pourrait être inexact.

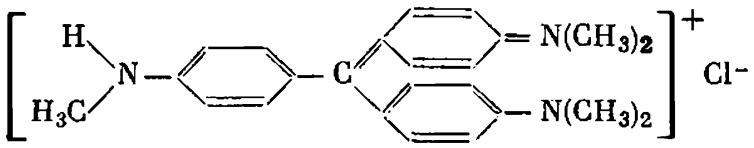
Le seul cation du IIIème groupe qui gêne la réaction est l'ion Fe^{+++} donnant avec NH_4CNS une coloration rouge sang. Pour identifier Zn^{++} en présence de Fe^{+++}, on traite ~1 ml de solution étudiée par un excès de NH_4OH et de NH_4Cl. L'ion Fe^{+++} précipite sous forme de $Fe(OH)_3$ et l'ion Zn^{++} donne le complexe $[Zn(NH_3)_6]^{++}$ qui reste en solution. On filtre le précipité et on acidule (pour détruire le complexe) le filtrat par HCl. On recherche Zn^{++} dans ce filtrat comme indiqué ci-dessus.

On peut aussi réduire l'ion Fe^{+++} en Fe^{++} par chauffage avec du plomb métallique, mais cette méthode est moins sûre que celle qui a été décrite.

11. *Réaction microcristalloscopique.* A une goutte d'une solution de sel de zinc acidifiée par CH_3COOH, on ajoute sur un porte-objet

---

* Le violet de méthyle est un chlorure de base organique, de formule



On peut utiliser en tant que réactif une solution d'encre violette qui est en général préparée avec ce colorant. Il faut prendre une concentration d'encre telle que, après addition à 2 ml d'eau d'une goutte de HCl (densité relative 1,12) et d'une goutte d'encre, la solution obtenue vire au violet (en l'absence de Zn^{++}) par addition de 3 ou 4 gouttes de solution à 20 % de NH_4CNS, mais ne le fait pas par addition de 2 gouttes de cette solution. Si dans ce dernier cas, la coloration violette apparaît, la solution d'encre est trop concentrée et doit être diluée avec de l'eau.

** Pour masquer certains cations gênant la réaction.

une goutte de $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ et on examine au microscope les cristaux de $Zn[Hg(CNS)_4]$ formés. Ils ont l'aspect caractéristique de croix et de dendrites (fig. 32, *a*).

Dans les solutions de sels de zinc diluées ou acidifiées par un acide minéral, les cristaux précipitent, ils sont cunéiformes ou

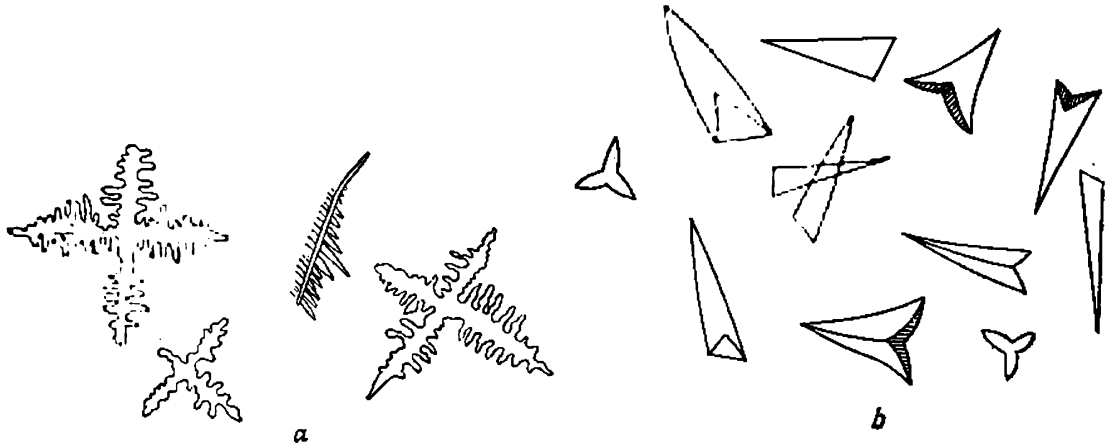


Fig. 32. Cristaux de $Zn[Hg(CNS)_4]$

à sections triangulaires (fig. 32, *b*). Il est bon d'évaporer préalablement de telles solutions en mettant une goutte sur un porte-objet. Le résidu sec est traité après refroidissement par une goutte de réactif.

La réaction permet d'identifier 0,1 μg de Zn^{++}. Dilution limite: 1 : 10 000.

12. *Réaction par voie sèche.* On mouille une languette de papier-filtre avec une solution de sel de zinc et une solution *diluée* de $Co(NO_3)_2$. Après l'avoir séchée, on la brûle. La cendre est colorée en vert par suite de la formation de zincate de cobalt (vert de Rinmann). Equation de la réaction

$$Zn(NO_3)_2 + Co(NO_3)_2 = CoZnO_2 + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

§ 58. Réactions du cation Co^{++}

Les sels anhydres de cobalt sont bleus. Les cristaux hydratés et les solutions diluées de cobalt sont roses. Cette couleur est caractéristique des ions hydratés $[Co(OH_2)_6]^{++}$. L'évaporation des solutions ou l'action des déshydratants, par exemple l'alcool, HCl concentré, font passer la couleur rose au bleu par suite de la déshydratation des ions complexes et de la substitution d'autres coordinats à leurs molécules de H_2O :

$$\underset{\text{rose}}{[Co(OH_2)_6]Cl_2} \longrightarrow \underset{\text{bleu}}{[Co(OH_2)_4Cl_2]} + 2H_2O$$

1. Les *bases fortes* NaOH et KOH donnent avec l'ion Co^{++} un précipité bleu de sel basique :

$$Co^{++} + Cl^- + OH^- = Co\begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} \downarrow$$

Si on continue d'ajouter la base en chauffant, le précipité se transforme en hydroxyde cobalteux de couleur rose :

$$CoOHCl + OH^- = Co(OH)_2 \downarrow + Cl^-$$

Le précipité de $Co(OH)_2$ brunit peu à peu à l'air en se transformant en hydroxyde cobaltique :

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Co(OH)_3 \downarrow$$

Si on fait agir sur une solution de sel de cobalt une base et de l'eau oxygénée, un précipité brun foncé de $Co(OH)_3$ se forme tout de suite :

$$2Co^{++} + 4OH^- + H_2O_2 = 2Co(OH)_3 \downarrow$$

Le précipité est insoluble dans H_2SO_4, mais se dissout dans un mélange de cet acide et de H_2O_2 ou $NaNO_2$ qui réduisent en milieu acide Co^{III} en Co^{II} (cf. avec Mn).

2. L'*ammoniaque* NH_4OH donne aussi avec l'ion Co^{++} un précipité bleu de sel basique qui, en cas de grand excès de NH_4OH ou de sels ammoniacaux, se dissout avec formation d'un complexe jaune sale * :

$$CoOHCl + 7NH_4OH = [Co(NH_3)_6](OH)_2 + NH_4Cl + 6H_2O$$

L'ammoniaque en présence de sels ammoniacaux ne précipite pas l'ion Co^{++}. Toutefois, si la solution contient les cations Fe^{+++}, Al^{+++} ou Cr^{+++}, lors de leur séparation, Co^{++} coprécipite partiellement.

3. Les *carbonates des métaux alcalins* donnent un précipité rougeâtre de sels basiques de composition variable, soluble dans les acides dilués, l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium.

4. L'*hydrogénophosphate de sodium* Na_2HPO_4 forme un précipité violet de $Co_3(PO_4)_2$, soluble dans les acides.

5. Le *thiocyanate d'ammonium* NH_4CNS complexe l'ion Co^{++} à l'état de $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$:

$$Co^{++} + 2NH_4^+ + 4CNS^- = (NH_4)_2[Co(CNS)_4]$$

Si on ajoute à la solution obtenue de l'alcool amylique (ou un mélange de celui-ci et d'éther) et qu'on l'agite, les composés formés

* En séjournant à l'air, la solution rougit peu à peu par suite de la formation d'une cobaltiammine (III) $[Co(NH_3)_6]^{+++}$. Le complexe amminé de cobalt (III) est également obtenu par action d'un mélange de NH_4OH et de H_2O_2 sur une solution de sel de cobalt (II).

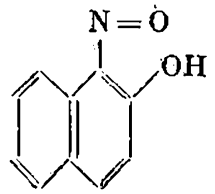
sont extraits par les solvants indiqués (dans lesquels ils sont plus solubles que dans l'eau) et colorent la couche correspondante en bleu. En effectuant cette réaction, la plus caractéristique des ions Co^{++}, il faut tenir compte que le complexe $[Co(CNS)_4]^{--}$ n'est pas très stable ($K_{inst} = 1 \cdot 10^{-3}$). Pour que la réaction réussisse, il faut donc abaisser sa dissociation en ions Co^{++} et CNS^- en mettant un grand excès de thiocyanate. Plus précisément, pour ~0,5 ml de solution de sel de cobalt (II), on prend 2 à 3 ml de solution saturée de NH_4CNS (il vaut mieux prendre un peu de sel solide) et 1 ou 2 ml d'alcool amylique. Cette réaction est gênée par l'ion Fe^{+++} donnant avec NH_4CNS une coloration rouge sang qui masque la coloration due à Co^{++}. Aussi complexe-t-on l'ion Fe^{+++} à l'état de $[FeF_6]^{---}$ en ajoutant à la solution NH_4F ou NaF jusqu'à disparition de la coloration rouge.

On peut augmenter la sensibilité de la réaction en l'effectuant de la façon suivante. On dépose sur une plaque à godets 1 ou 2 gouttes de solution étudiée faiblement acide (en ajoutant quelques milligrammes de fluorure solide s'il y a Fe^{+++}), on fait agir 5 gouttes de solution saturée de NH_4CNS dans l'acétone et on agite. Selon la quantité de Co^{++}, la solution devient bleue ou verte.

Enfin, il est très commode de réaliser la réaction en question à la touche sur une bande de *papier-journal*. Celui-ci contient une substance « incrustante », la lignine, en présence de laquelle le thiocyanate complexe de cobalt acquiert une plus grande stabilité et n'est pas décomposé par l'eau. Pour effectuer la réaction il est préférable d'utiliser du papier-journal préalablement imprégné de solutions saturées de NH_4CNS et de NH_4F, puis séché. Quand on dépose sur ce papier une goutte de solution étudiée, il se forme une tache bleue. Si le cation Fe^{+++} est également présent dans la solution, il apparaît au premier moment une coloration brune (formation de $Fe(CNS)_3$) qui pâlit toutefois peu à peu et disparaît par suite de la fixation des ions Fe^{+++} par les ions F^- pour être remplacée par la couleur bleue du thiocyanate complexe de cobalt.

6. Le *réactif d'Ilinski*, l'*α-nitroso-β-naphtol* *, en agissant sur un sel de cobalt divalent, oxyde Co(II) en Co(III). Il se forme un volumineux précipité brun-rouge d'un complexe interne. Pour

* Sa structure se traduit par la formule



La formule du complexe formé par l'α-nitroso-β-naphtol avec le cobalt est $[C_{10}H_6(NO)O]_3Co$.

réaliser la réaction, on ajoute à 1 ml de solution neutre ou faiblement acide de sel de cobalt (II) quelques gouttes de réactif et on chauffe (en présence des solutions fortement acides, il faut ajouter CH_3COONa).

Fe^{+++} gêne la réaction en formant avec le réactif employé un précipité noir brunâtre.

7. Le *mercurithiocyanate d'ammonium* $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ donne par action sur l'ion Co^{++} un précipité bleu de $Co[Hg(CNS)_4]$. L'addition d'une petite quantité de sel de zinc accélère sa précipitation; le précipité bleu foncé devient alors bleu clair. Le précipité est soluble dans HCl concentré avec formation d'une solution bleue qui vire au rose par dilution avec de l'eau. Les bases fortes et l'ammoniaque décomposent le réactif avec formation d'un précipité jaune d'oxyde mercurique. Le précipité ne se dissout presque pas dans l'acide chlorhydrique dilué.

8. Le *nitrite de potassium* KNO_2, ajouté en excès à une solution pas trop diluée de sel de cobalt (II) acidulée par l'acide acétique, donne un précipité cristallisé jaune de sel complexe $K_3[Co(NO_2)_6]$:

$$Co^{++} + 7NO_2^- + 3K^+ + 2CH_3COOH = K_3[Co(NO_2)_6] \downarrow + NO \uparrow + 2CH_3COO^- + H_2O$$

Cette réaction permet de distinguer l'ion Co^{++} de l'ion Ni^{++} et peut servir à les séparer. En solution diluée, le précipité apparaît après le chauffage suivi de repos.

9. *Réaction microcristalloscopique.* On identifie Co^{++} au microscope par la réaction, étudiée plus haut, de formation de cristaux de $Co[Hg(CNS)_4]$ bleu vif (fig. 33).

Pour effectuer la réaction, on évapore à sec sur un porte-objet une goutte de solution neutre ou faiblement acide de sel de cobalt (II) et, après refroidissement, on la traite par le réactif. S'il le faut, on laisse reposer. En présence de Fe^{+++}, il y a lieu de mettre dans la goutte une trace de NaF avant d'ajouter le réactif.

10. *Réactions par voie sèche.* a. On se sert dans ce cas de la *formation des perles de borax.* Les composés du cobalt et du borax $Na_2B_4O_7 \times \times 10H_2O$ donnent des perles bleues (v. p. 286). La présence de *grandes* quantités de Ni^{++} qui forme des perles brunes gêne la réaction.

b. On utilise souvent la *méthode par trituration.* On triture quelques cristaux du mélange solide étudié avec quelques cristaux de NH_4CNS dans une capsule de porcelaine ou sur une plaque à godets au moyen de l'extrémité la plus mince du pilon. Si le mélange brunit (ce qui indique la présence de Fe^{III}), on le broie avec quelques cristaux de $Na_2S_2O_3$. Le fer (III) est alors réduit en fer (II) et la coloration de $Fe(CNS)_3$ disparaît. Si le cobalt est présent dans le mélange étudié, cette coloration vire au bleu foncé ou bleu clair de $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$. Si on traite le mélange bleu obtenu par une

goutte d'eau, le complexe de cobalt se décompose en ions Co^{++} et CNS^- et le bleu passe au rose. Ainsi, la présence d'eau gêne la réaction ; c'est pourquoi, quand on l'effectue par voie humide, il faut extraire le produit de la réaction par un solvant organique non miscible à l'eau (alcool amylique). Quand on opère par la méthode de trituration, l'extraction devient superflue, et la sensibilité de la réaction augmente.

Il est intéressant de noter qu'en utilisant la méthode de trituration, on peut effectuer une série d'autres réactions qui ne se font

Fig. 33. Cristaux de $Co[Hg(CNS)_4]$

pas en présence d'eau. Par exemple, on peut identifier Co^{II} en triturant le mélange étudié avec $Na_2S_2O_3$ tout en observant le même bleuissement dû à la formation d'un complexe de cobalt et de thiosulfate. En solution aqueuse, cette réaction n'a pas lieu.

§ 59. Réactions du cation Ni^{++}

L'ion Ni^{++} en solution aqueuse est vert.

1. Les *bases fortes* NaOH et KOH donnent avec l'ion Ni^{++} un précipité vert de $Ni(OH)_2$:

$$Ni^{++} + 2OH^- = Ni(OH)_2 \downarrow$$

Le précipité est soluble dans les acides.

2. L'*ammoniaque* NH_4OH forme un précipité vert de sel basique $(NiOH)_2SO_4$, qui se dissout dans un excès de NH_4OH pour donner un sel complexe de couleur bleue :

$$NiSO_4 + 6NH_4OH = [Ni(NH_3)_6]SO_4 + 6H_2O$$

ou

$$Ni^{++} + 6NH_4OH = [Ni(NH_3)_6]^{++} + 6H_2O$$

L'ammoniaque en présence de sels ammoniacaux ne précipite pas l'ion Ni^{++} par suite de la formation du cation complexe $[Ni(NH_3)_6]^{++}$.

3. Les *carbonates des métaux alcalins* donnent un précipité vert de carbonate de nickel $NiCO_3$ soluble dans les acides et les solutions d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium.

4. L'*hydrogénophosphate de sodium* Na_2HPO_4 forme un précipité vert de $Ni_3(PO_4)_2$, soluble dans les acides, y compris l'acide acétique. Le précipité se dissout également dans l'ammoniaque, mais non dans les bases fortes.

5. La *diméthylglyoxime* donne avec l'ion Ni^{++} en milieu ammoniacal un précipité rouge pourpre caractéristique d'un sel complexe interne. V. l'équation de la réaction p. 252.

Pour effectuer la réaction, on fait agir sur une goutte de solution de sel de nickel une goutte de solution de diméthylglyoxime et une goutte de solution diluée d'ammoniaque et on examine le précipité de diméthylglyoxime de nickel formé.

En ce qui concerne les conditions de réalisation de cette réaction, la plus importante de l'ion Ni^{++}, il faut tenir compte de l'influence du pH de la solution.

Si l'acidité de la solution est élevée, la réaction ne se produit pas, car la diméthylglyoxime est un acide faible et le complexe qu'elle donne est détruit par les ions H^+ (p. 249). Il faut aussi éviter un excès d'ammoniaque, car il favorise la formation d'un complexe amminé de nickel. En fait, Ni^{++} ne précipite complètement par la diméthylglyoxime que dans les limites de pH allant de 5 à 10. On peut opérer cette réaction en présence de tampon acétique (mélange de CH_3COOH et d'un excès de CH_3COONa) de pH $\approx$ 5.

Les *ions* Fe^{++} *gênent la réaction étudiée* en donnant avec la diméthylglyoxime une coloration rouge due à la formation d'un complexe interne soluble (*faire l'expérience* !). Doivent également être absents les cations qui forment avec NH_4OH des précipités d'hydroxydes colorés masquant la réaction (Fe^{+++} par exemple).

En effectuant la réaction sur papier avec Na_2HPO_4, on peut identifier Ni^{++} même en présence d'ions gênants. La réaction se réalise ainsi : on dépose sur une bande de papier une goutte de solution de Na_2HPO_4 (formant un « support »). On touche le centre de la tache humide obtenue avec un capillaire contenant la solution

étudiée et on fait agir de nouveau une goutte de solution de Na_2HPO_4. Après quoi, on trace le contour de la tache avec un capillaire renfermant une solution de diméthylglyoxime et on traite par des vapeurs d'ammoniac. En présence de Ni^{++}, il se forme un anneau rose ; si Ni^{++} est présent en de grandes quantités, toute la tache se colore en rose.

Le rôle de Na_2HPO_4 consiste à former avec les cations qui gênent la réaction des phosphates peu solubles ($FePO_4$ par exemple) qui restent au centre de la tache. Le phosphate de nickel, plus soluble, se met à la périphérie de la tache où on l'identifie.

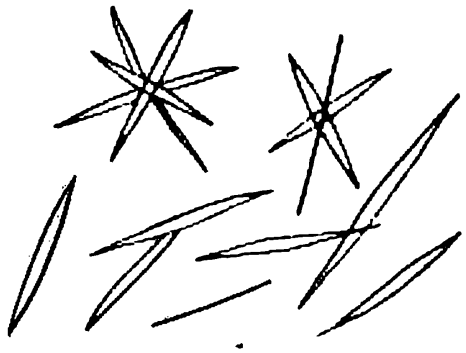


Fig. 34. Cristaux de la diméthylglyoxime de nickel

6. La *recherche microcristalloscopique de* Ni^{++} se fait par la diméthylglyoxime. On ajoute à une goutte de solution de sel de nickel une goutte d'ammoniaque et une goutte de solution de diméthylglyoxime (ou un petit cristal de cette substance). Le précipité apparaît au microscope sous forme d'aiguilles rouges souvent réunies en faisceaux (fig. 34). Limite de sensibilité: 0,2 μg de Ni^{++}. La réaction est gênée par les sels de cobalt (aux fortes concentrations), les sels de cuivre et les sels de fer ferreux.

§ 60. Analyse d'un mélange de cations du troisième groupe

Les principales réactions des cations du troisième groupe sont données au *Tableau 17*.

En étudiant les cations du IIIème groupe, nous avons noté une diversité plus grande et des transformations chimiques plus complexes que dans le Ier et le IIème groupe. Aussi peut-on indiquer plusieurs méthodes d'analyse pour le IIIème groupe. Ces méthodes diffèrent surtout par les procédés de division initiale du IIIème groupe en sous-groupes.

Dans la *méthode à l'ammoniaque*, la division en sous-groupes est basée sur l'action de NH_4OH en présence de sels d'ammonium : les cations Al^{+++}, Cr^{+++} et Fe^{+++} précipitent sous forme d'hydroxy-

Réactifs	Ca			
	Al^{+++}	Cr^{+++}	Fe^{+++}	Fe^{++}
$(NH_4)_2S$	Précipité blanc de **$Al(OH)_3$**	Précipité gris-vert ou gris-violet de **$Cr(OH)_3$**	Précipité noir de **Fe_2S_3**	Précipité noir de **FeS**
H_2S en présence de HCOOH et $HCOONH_4$	—	—	Réduction en Fe^{++}, précipité de S	—
NaOH ou KOH	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	Précipité brun de **$Fe(OH)_3$**	Précipité verdâtre de $Fe(OH)_2$ qui brunit
KOH ou NaOH en excès à l'ébullition	**Pas de précipité** (formation de AlO_2^-)	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2$
KOH ou NaOH en excès en présence de H_2O_2 à l'ébullition	**Pas de précipité** (formation de AlO_2^-)	**Pas de précipité.** Formation de CrO_4^{--} (solution jaune)	$Fe(OH)_3$	Précipité brun de **$Fe(OH)_3$**
NH_4OH	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2$
NH_4OH en excès en présence de sel d'ammonium	**$Al(OH)_3$**	**$Cr(OH)_3$**	**$Fe(OH)_3$**	— *
CH_3COONa à l'ébullition	Précipité blanc de $CH_3COO(OH)_2Al$	Pas de précipité ***	Précipité brun de $CH_3COO(OH)_2Fe$	—
Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	Précipité blanc qui brunit

Tableau 17

du troisième groupe

tions			
Mn^{++}	Zn^{++}	Co^{++}	Ni^{++}
Précipité rose chair de MnS	Précipité blanc de ZnS	Précipité noir de CoS	Précipité noir de NiS
—	ZnS	—	—
Précipité blanc de $Mn(OH)_2$ qui brunit	Précipité blanc de $Zn(OH)_2$	Précipité bleu de sels basiques	Précipité verdâtre de $Ni(OH)_2$
$Mn(OH)_2$	Pas de précipité (formation de ZnO_2^{--})	Précipité rose de $Co(OH)_2$	$Ni(OH)_2$
Précipité brun de $MnO(OH)_2$	Pas de précipité (formation de ZnO_2^{--})	Précipité brun foncé de $Co(OH)_3$	$Ni(OH)_2$
$Mn(OH)_2$	$Zn(OH)_2$	Sels basiques	Sels basiques
— *	— **	— **	— **
—	—	—	—
Précipité blanc de $MnCO_3$	Sels basiques	Sels basiques	Précipité vert de $NiCO_3$

Réactifs	Ca			
	Al^{+++}	Cr^{+++}	Fe^{+++}	Fe^{++}
Na_2HPO_4	Précipité blanc de $AlPO_4$ ****	Précipité vert de $CrPO_4$	Précipité jaunâtre de $FePO_4$ ****	Précipité blanc de $Fe_3(PO_4)_2$
$K_4[Fe(CN)_6]$	Pas de précipité	—	Précipité bleu de $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	Précipité blanc de $Fe_2[Fe(CN)_6]$
$K_3[Fe(CN)_6]$	—	—	—	Précipité bleu de $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$
Oxydants	—	Formation d'une solution jaune (CrO_4^{--}) ou orange ($Cr_2O_7^{--}$)	—	Fe^{+++}
Perles de borax $Na_2B_4O_7$ ou $NaNH_4HPO_4$	—	Vert émeraude	—	Brun ou verdâtre

* Les produits d'oxydation, $Fe(OH)_3$ ou $MnO(OH)_2$, précipitent peu à peu.
** Il se forme les ions complexes $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, $[Co(NH_3)_6]^{++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$.
*** En présence d'ions Al^{+++} et Fe^{+++}, les ions Cr^{+++} précipitent partiellement.
**** Les précipités de $AlPO_4$ et de $FePO_4$ sont peu solubles dans CH_3COOH. Tous

des, tandis que les cations Mn^{++}, $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, $[Co(NH_3)_6]^{++}$ et $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ restent dans la solution. Au lieu d'ammoniaque, on peut utiliser une base organique, la pyridine C_5H_5N, en présence de sels ammoniacaux, ce qui crée dans la solution un pH 6,5 auquel les hydroxydes d'aluminium, de fer (III) et de chrome (III) précipitent ; les autres cations du IIIème groupe restent dans la solution sous forme de complexes de pyridine solubles.

En appliquant les *méthodes de bases fortes*, la division en sous-groupes s'effectue par action d'un excès de NaOH à l'ébullition ; les cations Al^{+++} et Zn^{++} qui forment respectivement l'ion alumi-

Suite

tions			
Mn^{++}	Zn^{++}	Co^{++}	Ni^{++}
Précipité blanc de $Mn_3(PO_4)_2$	Précipité blanc de $Zn_3(PO_4)_2$	Précipité violet de $Co_3(PO_4)_2$	Précipité vert de $Ni_3(PO_4)_2$
Précipité blanc	Précipité blanc de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	Précipité vert	Précipité vert pâle
Précipité brun	Précipité jaune	Précipité rouge foncé	Précipité jaune-brun
Solution rouge violacé (MnO_4^-) ou précipité brun de $MnO(OH)_2$	—	Précipité brun foncé de $Co(OH)_3$	Précipité noir de $Ni(OH)_3$
Violet améthyste	—	Bleu	Brun

tes autres phosphates sont solubles dans cet acide.

nate AlO_2^- et l'ion zincate ZnO_2^{--} restent dans la solution, les autres cations du troisième groupe étant précipités à l'état d'hydroxydes *.

Dans la *méthode à l'eau oxygénée*, on utilise pour la division en sous-groupes l'action d'un excès de base en présence d'eau oxygénée (ou de peroxyde de sodium). Les cations Al^{+++} et Zn^{++} sont trans-

* A froid, le chrome passe aussi dans la solution sous forme de chromites. Si on chauffe, les chromites subissent l'hydrolyse et $Cr(OH)_3$ précipite (§ 54, point 1).

formés en anions AlO_2^- et ZnO_2^{--} et restent dans la solution avec les ions CrO_4^{--} qui se forment par oxydation de CrO_2^- par l'eau oxygénée. Les autres cations précipitent sous forme de $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $Co(OH)_3$ et $Ni(OH)_2$.

Dans la *méthode à l'acétate* (laquelle on utilise seulement en l'absence de chrome), les cations Al^{+++} et Fe^{+++} précipitent par ébullition avec CH_3COONa sous forme d'acétates basiques $CH_3COO(OH)_2Al$ et $CH_3COO(OH)_2Fe$, les autres cations restant dans la solution.

Quand on emploie ces méthodes d'analyse, on sépare préalablement les ions Co^{++} et Ni^{++} en profitant de l'insolubilité de CoS et de NiS dans HCl dilué et de la solubilité dans celui-ci des autres sulfures des cations du troisième groupe. Cette séparation n'est pas assez complète, car les ions Co^{++} et Ni^{++} passent généralement dans la solution lors du traitement du precipité de sulfures par HCl. Mais cela n'entraîne pas d'erreur dans l'analyse et peut donc ne pas être pris en considération.

Toutes les autres méthodes de séparation des cations du troisième groupe sont compliquées par des phénomènes de coprécipitation (§ 42) et sont donc loin d'être irréprochables. Ainsi, lorsqu'on utilise la méthode à l'ammoniaque, les ions Co^{++} coprécipitent d'une façon notable et les ions Mn^{++} partiellement avec les hydroxydes d'aluminium, de chrome et de fer. Aussi est-il préférable de les rechercher avant la division en sous-groupes, tant qu'ils ne sont pas encore répartis entre le précipité et la solution. Dans la méthode à l'eau oxygénée (et surtout dans la méthode de bases fortes), l'ion Zn^{++} coprécipite avec les ions qui constituent le précipité, si bien que Zn^{++} échappe souvent à l'analyse systématique. Pour éviter qu'il en soit ainsi, il faut rechercher l'ion Zn^{++} par la méthode fractionnée, avant la précipitation des cations du troisième groupe par le sulfure d'ammonium. On peut utiliser pour identifier l'ion Zn^{++} soit la réaction avec H_2S en présence de tampon formique ou de solution 0,01 N de HCl, soit la réaction à la dithizone.

On trouvera ci-après la description de la marche de l'analyse des mélanges de cations des Ier, IIème et IIIème groupes par la méthode à l'eau oxygénée (p. 320), par la méthode à l'ammoniaque (p. 330) et par la méthode à la pyridine (p. 334). Les deux premières méthodes sont illustrées par les *Tableaux 18* et *19* qui ne sont pas des instructions pour effectuer l'analyse, mais qui montrent seulement l'ordre dans lequel se succèdent les diverses opérations et les séparations d'ions.

Il faut se rappeler que toutes les méthodes d'analyse examinées ne sont applicables qu'en l'absence de l'anion PO_4^{---}. (Voir au § 113 la méthode à employer si cet anion est présent dans la solution.)

Les cations du Ier et du IIème groupe sont incolores et donnent dans la majorité des cas des précipités blancs, alors que le IIIème groupe comprend beaucoup d'ions colorés (Cr^{+++}, Ni^{++}, Co^{++}, Fe^{+++}) et de précipités colorés. *La coloration des uns et des autres constitue un indice extrêmement important pour l'analyse*, auquel il y a lieu de prêter la plus grande attention. Cela facilite beaucoup l'analyse et donne l'assurance que ses résultats sont justes. Par exemple, si la solution étudiée est incolore, elle ne peut contenir des cations colorés, mentionnés plus haut, en quantité tant soit peu importante.

De même, si on a obtenu un précipité blanc par action de $(NH_4)_2S$, on peut conclure à l'absence dans la solution étudiée des ions Fe^{+++}, Fe^{++}, Ni^{++} et Co^{++} dont les sulfures sont noirs. Si le précipité est blanc pur, il faut s'attendre à ce qu'il contienne les ions Al^{+++} ou Zn^{++}; s'il est gris-vert, la présence d'ions Cr^{+++} est possible et s'il est rose, celle d'ions Mn^{++}. Naturellement, les différents ions présents en même temps masquent mutuellement leurs couleurs, mais il existe bon nombre de cas où on ne constate pas ce masquage. L'analyse est beaucoup facilitée par l'observation des couleurs. D'autre part, la coloration de la solution ou des précipités permet souvent de découvrir des erreurs. Par exemple, si on n'a pas trouvé, en analysant le IIIème groupe, d'ions Fe^{+++}, Fe^{++}, Co^{++} ou Ni^{++} et que le précipité de sulfures soit noir, il est évident qu'il y a une erreur. On voit par cet exemple combien il est important de tenir compte de la couleur tant de la solution étudiée que des précipités obtenus lors de l'analyse.

La détermination du pH permet également de tirer de précieuses conclusions sur la présence (ou l'absence) éventuelle de certains cations dans la solution. C'est ainsi que si la solution a une réaction fortement basique ($pH > 10$) et ne sent pas l'ammoniaque, elle ne peut contenir aucun des cations dont les hydroxydes ne sont pas amphotères. Par conséquent, dans ce cas, il ne faut chercher parmi les cations du troisième groupe que l'aluminium, le chrome et le zinc qui existent en solution alcaline à l'état d'anions AlO_2^-, CrO_2^- (ou CrO_4^{--}) et ZnO_2^{--}. Si l'alcalinité de la solution est due à la présence d'ammoniaque ou d'un mélange ammoniaque + sel ammoniacal, la solution peut contenir les ions Fe^{++}, Mn^{++}, $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ et $[Co(NH_3)_6]^{++}$, mais les ions Fe^{+++}, ainsi que les ions Al^{+++} et Cr^{+++} (si le pH ne dépasse pas 10), ne peuvent exister dans cette solution.

Si sa réaction est acide, la solution peut contenir tous les cations du troisième groupe; toutefois, ici encore, la valeur du pH n'est pas sans importance. C'est ainsi que si la solution a un $pH \geqslant 5$, on peut conclure à l'absence de Fe^{+++}, car ce dernier est entièrement précipité sous forme de $Fe(OH)_3$ à pH 3,5 (v. *Tableau 10*, p. 136). De même, pour pH = 5-6, la présence de Al^{+++} est peu probable,

sa précipitation complète étant atteinte * à pH 5,1. Ces conclusions *doivent cependant être considérées comme préliminaires* et il faut les vérifier par des réactions appropriées. La détermination du pH se fait avec une précision d'une unité. La présence simultanée de plusieurs cations complique grandement les choses et rend les conclusions difficiles. Pourtant, la détermination du pH de la solution et l'observation de sa couleur sont très utiles, car elles donnent à l'analyste quelques indications qui lui permettent de s'orienter.

La réaction acide d'une solution est fonction non seulement de la présence des cations du troisième groupe mais aussi de la présence éventuelle d'acides libres qu'on ajoute fréquemment au cours de l'analyse, par exemple lors de la précipitation des cations du IVème et du Vème groupe par le sulfure d'hydrogène, lors de la séparation des sulfates des cations du IIème groupe. Naturellement, dans de tels cas, la détermination directe du pH de la solution n'a pas de sens. Pour obtenir une valeur du pH servant à un degré quelconque d'indice analytique de la présence de cations dans la solution, il est nécessaire de neutraliser les acides libres jusqu'à apparition d'un trouble ne disparaissant pas quand on l'agite, et c'est alors qu'il faut déterminer le pH. Dans la marche de l'analyse, il convient de déterminer le pH après neutralisation de la solution, effectuée avant la précipitation des cations du IIIème groupe par le sulfure d'ammonium.

ANALYSE D'UN MÉLANGE DE CATIONS DES Ier, IIème et IIIème GROUPES

Méthode à l'eau oxygénée

1. *Dissolution du précipité ** et séparation des sulfates des cations du premier groupe.* S'il y a un précipité dans la solution à analyser, on essaie sa solubilité dans HCl dilué (2 N) sur une petite portion de la liqueur et du précipité mélangés.

a. Si le précipité se dissout dans HCl, il faut le dissoudre (dans toute la solution à essayer) dans la plus petite quantité possible de HCl. Etudier la solution obtenue comme indiqué au point 2.

b. Si la dissolution complète du précipité dans HCl n'a pas été obtenue, on ajoute à la solution quelques millilitres de HCl 2 N pour faire passer dans la solution tous les constituants du précipité solubles dans les acides (carbonates, hydroxydes, etc.) et on chauffe la solution à l'ébullition. On filtre le résidu des sulfates du IIème groupe qui ne se sont pas dissous, le lave et l'étudie (comme décrit p. 183). Etudier le filtrat comme indiqué au point 2.

---

* Pour empêcher l'hydrolyse des solutions de sels de fer ferreux et ferrique et de certains sels d'aluminium ($AlCl_3$ par exemple), on acidifie les solutions si bien qu'elles acquièrent une réaction fortement acide.

** En cas d'absence de précipité, il faut commencer l'analyse par le point 2.

2. *Observations et essais préliminaires.* a. *Observation de la couleur de la solution* et conclusions sur la présence (ou l'absence) éventuelle de certains cations colorés (v. ci-dessus).

b. *Détermination du* pH *de la solution.* Si la solution a été acidifiée aux stades précédents de l'analyse, on détermine le pH après avoir neutralisé la solution jusqu'à apparition d'un léger trouble ne disparaissant pas quand on l'agite. On neutralise la solution avant la précipitation des cations du IIIème groupe par le sulfure d'ammonium (v. point 3). Il faut agir de la même façon quand la détermination du pH fait conclure que la solution a une réaction fortement acide (pH < 2) faisant supposer la présence d'acides libres.

c. *Recherche de l'ion* NH_4^+. L'ion NH_4^+ est introduit dans la solution lors de la précipitation des cations du IIIème groupe par leur réactif général et doit donc être recherché par la méthode fractionnée avant cette précipitation. On effectue cette recherche comme d'habitude, c'est-à-dire par action sur la solution étudiée soit d'un excès de NaOH, soit du réactif de Nessler. Dans ce dernier cas, il faut précipiter préalablement par une base, dans une portion séparée, les hydroxydes des cations du IIIème groupe, filtrer le précipité et rechercher l'ion NH_4^+ dans le filtrat obtenu (v. p. 101).

d. La *recherche des ions* Fe^{+++} et Fe^{++} doit être effectuée avant la précipitation des cations du IIIème groupe, car après cette précipitation et la dissolution du précipité HNO_3, tout le fer sera à l'état d'ions Fe^{++}.

Ion Fe^{+++}. On mélange sur une plaque à godets une goutte de solution étudiée, une goutte de solution 2 N de HCl et une goutte de solution de $K_4[Fe(CN)_6]$. Un précipité de bleu de Prusse $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ confirme la présence de Fe^{+++}. On peut faire agir sur une autre portion de la solution acidifiée une goutte de solution de NH_4CNS ; il apparaît une coloration rouge par suite de la formation de $Fe(CNS)_3$.

On recherche l'*ion* Fe^{++} en faisant agir $K_3[Fe(CN)_6]$ sur une portion séparée de la solution acidifiée. Un précipité de bleu de Turnbull $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ indique la présence de l'ion Fe^{++}.

Comme $K_3[Fe(CN)_6]$ donne aussi des précipités colorés avec d'autres cations du IIIème groupe (v. *Tableau 17*), la couleur du précipité qu'il forme avec l'ion Fe^{++} peut, en présence d'autres cations, ne pas être bleue mais vert foncé.

e. L'*ion* Zn^{++} peut être recherché par la réaction avec H_2S en présence de tampon formique. Cependant, si la solution contient l'ion Fe^{+++}, celui-ci oxyde le sulfure d'hydrogène en soufre, qui forme un précipité blanc ressemblant à ZnS. Pour éviter toute erreur, on opère de la façon suivante. On ajoute goutte à goutte une solution de Na_2CO_3 à 1 ml de solution étudiée jusqu'à formation d'un trouble ne disparaissant pas par agitation. On dissout ce trouble

dans 1 ou 2 gouttes d'acide chlorhydrique 2 N, puis on ajoute encore $^1/_5$ de son volume de HCl 2 N (*pas plus*!) *. Après quoi on fait passer pendant deux minutes dans la solution H_2S gazeux (*sous la hotte*!). S'il se forme un précipité blanc de soufre, il faut le filtrer. On ajoute aussitôt au filtrat un égal volume de tampon formique et on fait de nouveau passer H_2S. La formation d'un précipité blanc de ZnS se dissolvant dans un excès de HCl indique la présence de Zn^{++}. S'il n'y a pas de précipité, on doit prolonger le passage de H_2S pendant deux ou trois minutes ; ce n'est qu'alors qu'on pourra conclure à l'absence de zinc.

On peut aussi opérer l'identification de Zn^{++} par le procédé suivant. On prend 1 ml de solution étudiée (obtenue après séparation des sulfates des cations du IIème groupe, ainsi que des cations des IVème et Vème groupes **), on la dilue 3 fois avec de l'eau. Puis on ajoute 1 goutte d'hélianthine et on neutralise par l'ammoniaque jusqu'à apparition d'un trouble ne disparaissant pas par agitation ou jusqu'à ce que l'indicateur se colore en jaune (s'il ne s'est pas formé de trouble). Après quoi, on élimine l'excès d'ammoniaque en ajoutant goutte à goutte HCl 2 N jusqu'à disparition du trouble et virage au rouge. On ajoute *à froid* *** à la solution faiblement acide ainsi obtenue assez de $CaCO_3$ solide pour qu'une partie de celui-ci reste non dissoute après agitation énergique. L'excès de HCl présent dans la solution se trouve ainsi neutralisé et la solution, par suite de l'hydrolyse de $CaCO_3$, acquiert une réaction faiblement alcaline suffisante pour la précipitation des hydroxydes les moins solubles, en particulier de $Fe(OH)_3$, mais insuffisante pour que l'hydroxyde de zinc, beaucoup plus soluble, précipite. On filtre le précipité qui contient l'excès de $CaCO_3$ ainsi que $Fe(OH)_3$ et d'autres hydroxydes, et on le jette. Au filtrat (qui doit être de couleur jaune), on ajoute goutte à goutte, en remuant, une solution 0,05 N de HCl jusqu'à ce que la dernière goutte fasse changer la couleur en rouge. Après quoi, on additionne encore $^1/_4$ de son volume de HCl 0,05 N (*rigoureusement*!). La concentration de HCl dans la solution devient ainsi égale à 0,01 N, c'est-à-dire que la solution prend le pH nécessaire à la précipitation du sulfure de zinc, à savoir 2. On chauffe la solution obtenue, puis on fait passer H_2S. S'il y a des ions Zn^{++}, il se forme un précipité blanc de ZnS qui se dissout par addition goutte à goutte d'acide chlorhydrique concentré.

Si on observe bien les indications données, cette méthode procure des résultats très sûrs.

---

* Il faut respecter strictement les indications concernant la neutralisation préalable de la solution et son acidification consécutive par l'acide chlorhydrique, car la composition du tampon formique est calculée pour que le pH ne soit égal à 2 que dans ces conditions. Si on ajoute trop d'acide, ZnS ne précipite pas. Si au contraire il n'y a pas assez d'acide, le sulfure de zinc peut se déposer avec le soufre au premier passage de H_2S.

** Avec cette méthode, la présence de Fe^{++} est indésirable, car il ne précipite pas par $CaCO_3$ et, restant en solution, peut être partiellement oxydé en Fe^{+++} par l'oxygène de l'air. En cas de présence de Fe^{++}, il faut donc l'oxyder en Fe^{+++} en faisant bouillir la solution avec 2 ou 3 gouttes de HNO_3 (densité relative 1,2). Tiédir ensuite la solution et opérer comme indiqué par la suite.

*** Le traitement par $CaCO_3$ doit être effectué à froid, car à chaud l'hydrolyse de $CaCO_3$ se renforce et la solution acquiert une réaction tellement basique que Zn^{++} peut être également précipité.

3. *Séparation des cations du troisième groupe de ceux du premier et du deuxième groupe* *. Les cations du IIIème groupe forment des précipités avec Na_2HPO_4, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2C_2O_4$ et autres réactifs employés dans l'analyse des Ier et IIème groupes ; aussi faut-il absolument séparer les cations du IIIème groupe de ces derniers.

On opère la séparation de la façon suivante. On ajoute un peu de NH_4Cl à la solution. L'excès d'acide qui s'y trouve doit être neutralisé sans quoi les sulfures du IIIème groupe ne peuvent être précipités (§ 52). A ces fins, on ajoute à la solution *par petites quantités* de l'ammoniaque 2 N jusqu'à apparition d'un trouble d'hydroxydes ** ne disparaissant pas par agitation (ou jusqu'à réaction faiblement alcaline s'il ne se produit pas de trouble ***).

Après avoir préparé ainsi la solution à étudier, on la chauffe jusqu'à ébullition et lui ajoute (*sous la hotte*!) environ $^1/_3$ de son volume de solution de sulfure d'ammonium ****.

Il faut vérifier que la précipitation soit complète et, si c'est nécessaire, mettre encore $(NH_4)_2S$. Après avoir obtenu une précipitation complète, on laisse reposer le contenu du ballon au moins une demi-heure (pour que NiS et CoS se transforment en variétés moins solubles dans HCl). On filtre ensuite le précipité et on lave à l'eau additionnée d'une faible quantité de NH_4Cl (pour empêcher la formation de solutions colloïdales de sulfures) et de $(NH_4)_2S$ (pour empêcher l'oxydation des sulfures en sulfates sous l'action de l'oxygène de l'air). On élimine *immédiatement* du filtrat l'excès de sulfure d'ammonium comme indiqué au point 11. Etudier le précipité comme indiqué au point 4.

Après la séparation du troisième groupe, le filtrat doit être incolore ou avoir une couleur jaunâtre due à l'excès de sulfure d'ammonium. S'il est noir ou rougeâtre, cela signifie que des solutions colloïdales de sulfures du troisième groupe se sont formées. Pour les floculer, on ajoute à la solution NH_4Cl ou CH_3COONH_4 et on fait bouillir. On filtre le précipité formé et on l'additionne au reste du précipité.

---

* Avant d'opérer la séparation des cations du IIIème groupe décrite ci-dessous, il faut évidemment savoir s'il y en a ou non. Pour cela, on effectue la réaction dans un tube à essai avec une partie de la solution. En cas d'absence de cations du IIIème groupe, continuer l'analyse comme indiqué p. 184.

** L'excès d'ammoniaque favorise la formation de solutions colloïdales de sulfures. C'est pourquoi si on en a ajouté trop, en sorte qu'il s'est formé non pas un trouble mais un précipité, on dissout celui-ci dans la plus petite quantité possible de HCl, après quoi on rajoute NH_4OH goutte à goutte.

*** Cela peut s'observer en l'absence des ions Fe^{+++}, Al^{+++}, Cr^{+++} dans la solution.

**** Il faut s'assurer préalablement que les réactifs employés NH_4OH et $(NH_4)_2S$ ne donnent pas de précipité avec $BaCl_2$, c'est-à-dire qu'ils ne contiennent pas $(NH_4)_2CO_3$ ou $(NH_4)_2SO_4$ en tant qu'impuretés. Si nous ne le faisons pas, nous risquons de « manquer » le deuxième groupe.

4. *Séparation de* Co^{++} *et* Ni^{++}. On retire le filtre de l'entonnoir, on l'ouvre, on transporte à l'aide d'un agitateur de verre le précipité de sulfures et hydroxydes des cations du IIIème groupe dans une capsule de porcelaine et on le traite aussitôt (*sous la hotte*!) à froid par HCl 1 N (prendre le réactif HCl 2 N et le diluer volume à volume).

On remue pendant cinq minutes le contenu de la capsule avec l'agitateur de verre, puis on filtre le résidu de CoS et NiS qui ne s'est pas dissous, on lave à l'eau chaude additionnée de NH_4Cl et l'étudie comme indiqué au point 5. Etudier le filtrat comme indiqué au point 6.

5. *Identification de* Co^{++} *et* Ni^{++}. On porte le précipité CoS et NiS dans un becher ou dans une capsule de porcelaine et on le fait bouillir avec un mélange 2 N HCl + H_2O_2. Après dissolution du précipité, on filtre le soufre qui s'est déposé (il doit être gris ou gris foncé; s'il y a un résidu noir, il faut ajouter H_2O_2 et faire bouillir de nouveau). Rechercher dans la solution obtenue:

a. L'*ion* Co^{++} par la réaction avec NH_4CNS en présence d'alcool amylique. On prend dans un tube à essai 1 à 2 ml de *solution saturée* de NH_4CNS, on ajoute un peu d'alcool amylique et *2 ou 3 gouttes* de solution étudiée. Agiter le contenu du tube. L'apparition d'une coloration bleue par suite de la formation de $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ indique la présence de Co^{++}. Si c'est une coloration rouge qui apparaît, ce qui témoigne de la formation * de $Fe(CNS)_3$, il faut ajouter goutte à goutte, en agitant, une solution de NH_4F pour complexer l'ion Fe^{+++} à l'état de $[FeF_6]^{---}$, après quoi la couleur bleue du sel de cobalt devient perceptible.

On peut aussi utiliser la réaction d'Ilinski (p. 309), la réaction avec $(NH_4)_2Hg(CNS)_4$ en présence de 1 à 2 gouttes de solution d'un sel de zinc (p. 310) ou la réaction microcristalloscopique (p. 310).

b. L'*ion* Ni^{++} par la réaction de Tchougaev à la diméthylglyoxime en présence de NH_4OH ou de CH_3COONH_4 (p. 312).

6. *Séparation de* Fe^{++} *et* Mn^{++} *de* Al^{+++}, Cr^{+++} *et* Zn^{++}. Le filtrat, obtenu au point 4, qui contient les cations Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++} et Zn^{++} (Fe^{+++} est réduit par le sulfure d'hydrogène lors de la dissolution des sulfures dans HCl) avec un excès de HCl et de H_2S, est porté à l'ébullition pour éliminer le sulfure d'hydrogène.

On ajoute ensuite à la solution une solution concentrée (à 25 %) de NaOH jusqu'à réaction alcaline, puis on en met encore un quart du volume total de la solution et additionne quelques millilitres de H_2O_2. Après cessation de la réaction tumultueuse qui s'accompa-

* L'ion Fe^{+++} peut se trouver dans la solution dans le cas où le précipité de CoS et de NiS n'a pas été assez bien lavé, ou si l'acide chlorhydrique utilisé pour le dissoudre contenait des sels de fer (III) en tant qu'impuretés.

gne d'un dégagement d'oxygène, on fait bouillir la liqueur quelques minutes.

L'addition de la base provoque au début la précipitation des hydroxydes de tous les cations présents dans la solution. Mais si on continue à ajouter un excès de NaOH, les hydroxydes amphotères d'aluminium, de chrome (III) et de zinc se dissolvent en formant les anions AlO_2^-, CrO_2^- et ZnO_2^{--}. Enfin, par l'ébullition avec l'eau oxygénée, les ions CrO_2^- s'oxydent en CrO_4^{--} et les hydroxydes de fer (II) et de manganèse (II) en $Fe(OH)_3$ et $MnO(OH)_2$. Ces derniers se trouvent ainsi dans le précipité, alors que les ions CrO_4^{--}, AlO_2^- et ZnO_2^{--} passent dans la solution.

Filtrer le précipité et l'étudier comme indiqué au point 7 ; étudier le filtrat comme indiqué au point 8.

7. *Identification de* Mn^{++} *et* Fe^{+++}. *On lave soigneusement* le précipité filtré jusqu'à élimination complète de l'ion Cl^- (qui gênerait l'identification de l'ion Mn^{++} par oxydation en $HMnO_4$) *, c'est-à-dire jusqu'à ce que quelques gouttes de liquide de lavage recueilli sur un verre de montre au sortir de l'entonnoir cessent de donner (après acidulation par HNO_3) un trouble de Hg_2Cl_2 quand on y ajoute une goutte de solution de $Hg_2(NO_3)_2$.

On dissout le précipité lavé en le chauffant dans HNO_3 et en ajoutant une petite quantité de KNO_2 ou de $NaNO_2$ (pour réduire Mn^{IV} en Mn^{II} sans quoi le précipité de $MnO(OH)_2$ ne se dissoudrait pas dans HNO_3). Après avoir fait bouillir la solution pour détruire l'excès de nitrite, on recherche Mn^{++} et Fe^{+++} dans des portions séparées **.

a. *Ion* Mn^{++}. On dilue quelques gouttes de solution obtenue avec une petite quantité d'eau et on met dans la solution un peu de $NaBiO_3$. Une coloration framboise ou violette ($HMnO_4$) indique la présence de Mn^{++} (p. 299).

On peut aussi utiliser la réaction avec PbO_2 en présence de HNO_3 ou celle de $(NH_4)_2S_2O_8$ en présence de $AgNO_3$ (comme catalyseur). Rappelons que dans les deux cas il faut employer une *très faible* quantité de solution étudiée, autrement il se formerait à la place de $HMnO_4$ un précipité brun de $MnO(OH)_2$. Le mieux est de plonger un instant dans le mélange oxydant chauffé un agitateur de verre mouillé dans la solution étudiée diluée. Si la coloration framboise obtenue est trop faible, il faut recommencer la même opération.

b. L'*ion* Fe^{+++} est identifié par les réactions avec $K_4[Fe(CN)_6]$ ou NH_4CNS (pp. 292-293).

---

* Si on identifie Mn^{++} par action de $NaBiO_3$ (p. 299), l'élimination complète des ions Cl^- n'est pas obligatoire.

** Naturellement, si la présence (ou l'absence) de fer a été nettement établie dans les essais préliminaires, on peut ne pas le rechercher ici.

8. *Identification de* CrO_4^{--}. Une coloration jaune de la solution témoigne de la présence de l'ion CrO_4^{--}. Confirmer le fait par les réactions de cet ion :

a. On dépose une goutte de solution sur une bande de papier et la traite par une goutte de solution d'acétate de benzidine. L'apparition d'une coloration bleue confirme la présence de CrO_4^{--}.

b. On acidifie avec de l'acide acétique quelques gouttes de solution jusqu'à odeur nette et on fait agir quelques gouttes de solution de sel de plomb. En présence de CrO_4^{--}, il se forme un précipité jaune * de $PbCrO_4$.

Si l'ion CrO_4^{--} est présent, il faut l'éliminer comme indiqué au point 9. En l'absence de CrO_4^{--}, conduire l'analyse comme indiqué au point 10.

9. *Séparation de* CrO_4^{--}. On ajoute CH_3COOH à la solution *jusqu'à réaction acide* et on précipite CrO_4^{--} par une solution de $BaCl_2$. Il faut filtrer le précipité de $BaCrO_4$ (et $BaSO_4$) **. Etudier le filtrat comme indiqué au point 10. Si la présence de CrO_4^{--} a inspiré quelque doute lors des expériences précédentes, on peut faire une vérification. Pour cela, on traite le précipité à chaud par 1 ou 2 ml d'une solution 2 N de HCl ou de HNO_3 ; on filtre le résidu non dissous ($BaSO_4$) et on le jette. On ajoute au filtrat *après refroidissement* un peu d'alcool amylique et 1 ou 2 gouttes d'eau oxygénée. On agite aussitôt le contenu du tube à essai. Un anneau bleu d'acide perchromique H_2CrO_6 confirme la présence de chrome.

10. *Identification de* Al^{+++} *et de* Zn^{++} s'effectue dans des portions séparées de la solution, obtenue au point 9 ou au point 6, si l'ion CrO_4^{--} est absent. Dans ce dernier cas, il faut ajouter CH_3COOH à la solution jusqu'à réaction acide ***.

a. *Ion* Al^{+++}. On ajoute NH_4Cl solide à une partie de la solution acide pour empêcher la précipitation d'hydroxyde de zinc soluble dans les sels d'ammonium. Puis on additionne NH_4OH jusqu'à apparition d'odeur. On fait bouillir la solution. La formation d'un précipité blanc floconneux de $Al(OH)_3$ indique la présence de Al^{+++}. A titre de vérification, on filtre le précipité, on le lave et on le dissout à chaud dans la plus petite quantité possible d'acide acétique.

---

* En l'absence de CrO_4^{--}, il peut parfois se former un précipité blanc de $PbSO_4$, si le précipité des sulfures du IIIème groupe n'a pas été assez bien débarrassé en temps utile des ions SO_4^{--} présents dans la solution étudiée.

** $BaSO_4$ peut se former aux dépens des ions SO_4^{--} adsorbés à partir de la solution initiale par le précipité des sulfures du IIème groupe, si ce dernier n'a pas été assez bien lavé.

*** Pour éviter une trop forte dilution de la solution, il faut neutraliser une base présente en excès dans la solution avec une solution concentrée d'acide acétique, en l'additionnant par petites portions jusqu'à ce qu'une goutte de solution cesse de colorer en rouge du papier à la phénolphtaléine.

Effectuer sur la solution les réactions de l'ion Al^{+++}, par exemple la réaction de l'aluminon, celle de l'alizarine ou du morin (pp. 283-284).

Le succès d'une bonne identification dépend de la façon dont ont été faites les opérations d'acidification et d'alcalinisation ultérieure de la solution par l'ammoniaque. Si on ajoute trop peu d'acide, l'aluminium sera à l'état d'anions AlO_2^- qui ne précipitent pas par NH_4OH. D'autre part, si on ajoute trop peu d'ammoniaque, la solution aura une réaction acide et $Al(OH)_3$ ne se formera pas non plus. L'addition d'un grand excès de NH_4OH est également à éviter, car elle favorise la dissolution du précipité avec formation d'aluminate. Si Al^{+++} est en faible quantité, les flocons de précipité sont à peine perceptibles et il faut examiner très attentivement le contenu du ballon ou du tube à essai ; les flocons du précipité montent souvent à la surface.

b. *Ion* Zn^{++}. On chauffe une autre portion de la solution acétique et on y fait passer H_2S. Un précipité blanc de ZnS soluble dans HCl indique la présence de Zn^{++}. A titre de vérification, on filtre le précipité et on le dissout dans la plus petite quantité possible de HCl 2 N. On évapore à sec une goutte de solution sur un porte-objet, on traite le résidu sec après refroidissement par une solution de $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ et on laisse reposer une ou deux minutes. La formation de cristaux caractéristiques de $Zn[Hg(CNS)_4]$ (v. fig. 32) confirme la présence de Zn^{++}.

On peut aussi effectuer la réaction de Zn^{++} avec $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ en présence d'une solution de $CoCl_2$ à 0,02 % (*pas plus concentrée* !). Quand on emploie cette réaction, il faut d'abord éliminer par ébullition H_2S qui s'est formé lors de la dissolution de ZnS dans HCl. On peut également identifier directement Zn^{++} par ce procédé dans une partie du filtrat après séparation de $BaCrO_4$ en acidifiant par HCl 2 N.

La séparation de Zn^{++}, de Fe^{+++} et Mn^{++}, comme indiqué au point 6, n'est pas très exacte. Pour séparer complètement Zn^{++}, il faut un très grand excès de base, faute de quoi tout le zinc peut se trouver dans le précipité. Il peut donc arriver que, après avoir identifié le zinc dans les essais préliminaires, nous ne puissions pas en trouver ici.

11. *Préparation de la solution pour la recherche des cations du Ier et du IIème groupe.* La solution (obtenue au point 3) contenant les cations du Ier et du IIème groupe avec un excès de $(NH_4)_2S$ et d'autres composés de l'ammonium doit être débarrassée *immédiatement* (pour éviter l'oxydation des ions S^{--} en SO_4^{--} par l'oxygène de l'air) du sulfure d'ammonium par ébullition avec un excès de CH_3COOH. Il se forme CH_3COONH_4 et il se dégage de H_2S (*hotte* !). Quand l'odeur de sulfure d'hydrogène aura disparu, il faut filtrer le soufre précipité et débarrasser la solution de la plus grande partie des sels d'ammonium par évaporation et calcination. Il est nécessaire de le faire parce qu'un grand excès de ces sels rend incomplète (ou même impossible) la précipitation des ions Ba^{++}, Sr^{++} et Ca^{++} par le

Tableau 18

Schéma de l'analyse d'un mélange de cations des Ier, IIème et IIIème groupes

(Méthode à l'eau oxygénée)

1. Dissolution du précipité dans HCl dilué, séparation du résidu insoluble de $BaSO_4$, $SrSO_4$ ($CaSO_4$). Détermination d'après le *Tableau 12* (p. 188)

2. Essais préliminaires. Identification des ions : a) NH_4^+, b) Fe^{++} et Fe^{+++}, c) Zn^{++} sur des portions séparées de la solution

3. Précipitation des cations du IIIème groupe par action de $(NH_4)_2S$ en présence de NH_4OH et NH_4Cl

Précipité : $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Fe_2S_3, FeS, MnS, ZnS, CoS, NiS	**Solution :** Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, Na^+ [$(NH_4)_2S$, etc.]

4. Séparation de Co^{++} et Ni^{++} par traitement du précipité par la solution 1 N de HCl (à froid)

Précipité : CoS et NiS	**Solution :** Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++} [HCl, H_2S]

5. Dissolution dans un mélange HCl + + H_2O_2 à l'ébullition. Séparation du soufre précipité. Identification de Co^{++} et Ni^{++}

6. Séparation de Fe^{++} et Mn^{++} de Al^{+++}, Cr^{+++} et Zn^{++} par action d'un excès de NaOH en présence de H_2O_2 à l'ébullition

Précipité : $Fe(OH_3)$, $MnO(OH)_2$	**Solution :** AlO_2^-, CrO_4^{--} ZnO_2^{--}(NaOH)

<table>
<tr><td rowspan="4">7. Lavage soigneux, dissolution dans HNO_3 en présence de KNO_2. Identification de Mn^{++} et Fe^{+++}</td><td colspan="2">8. Recherche de CrO_4^{--}</td><td rowspan="4">11. Décomposition de $(NH_4)_2S$ par ébullition avec CH_3COOH. Elimination du soufre précipité. Elimination de la plus grande partie des sels ammoniacaux par évaporation et calcination. Dissolution du résidu de la calcination dans HCl. Identification des cations des Ier et IIème groupes d'après le Tableau 12 (p. 188)</td></tr>
<tr><td colspan="2">9. Séparation de CrO_4^{--} par action de $BaCl_2$ après acidulation de la solution par CH_3COOH</td></tr>
<tr><td>**Précipité :** $BaCrO_4$</td><td>**Solution :** Al^{+++}, Zn^{++} (CH_3COOH)</td></tr>
<tr><td>N'est pas à examiner</td><td>10. Identification de Al^{+++}, Zn^{++} (en milieu acide)</td></tr>
</table>

carbonate d'ammonium, étant donné que les carbonates des cations du IIème groupe sont notablement solubles dans les sels d'ammonium. On traite le résidu sec par de l'eau acidifiée par HCl ; on filtre la solution et l'étudie par rapport aux cations du Ier et du IIème groupe, comme indiqué p. 181.

Il arrive parfois qu'au cours de l'analyse les ions S^{--} soient partiellement oxydés en ions SO_4^{--}. Dans ce cas, les sulfates des cations du groupe II se trouveront dans le résidu de calcination. Donc, si ce résidu ne se dissout pas dans l'eau acidifiée par HCl, il faut l'étudier pour y rechercher les sulfates, comme indiqué p. 183.

Méthode à l'ammoniaque

L'analyse par la méthode à l'ammoniaque commence de la même manière que par la méthode à l'eau oxygénée étudiée ci-dessus, c'est-à-dire par les opérations décrites aux points 1 à 3 (pp. 320-323). Poursuivre la recherche comme il est dit ci-après.

4. *Dissolution du précipité des sulfures et hydroxydes des cations du troisième groupe et oxydation de* Fe^{++} *en* Fe^{+++}. On traite à chaud le précipité *bien lavé* des sulfures et hydroxydes des cations du IIIème groupe, obtenus au point 3, par une solution 6 N de HNO_3 en ajoutant, pour accélérer les réactions, 3 à 5 gouttes de solution de KNO_2. Si, après chauffage pendant 2 à 3 minutes, il reste un précipité noir, on ajoute encore de HNO_3 et on chauffe de nouveau. On filtre le précipité de soufre * et on le jette. On dilue à l'eau le filtrat ainsi obtenu.

On emploie l'acide nitrique parce que les précipités de NiS et de CoS ne se dissolvent pas dans les acides chlorhydrique et sulfurique. En outre, HNO_3 oxyde les ions Fe^{++} en Fe^{+++}, ce qui est également commode pour l'analyse. Etudier la solution obtenue comme indiqué au point 5.

5. *Identification de* Co^{++} *et* Mn^{++}. Lorsqu'on précipite ensuite les hydroxydes d'aluminium, de chrome et de fer (III) par action de l'ammoniaque en présence de NH_4Cl, les ions Co^{++} et Mn^{++} coprécipitent assez fortement et sont partagés entre la solution et le précipité. Il est donc mieux de les identifier avant la précipitation considérée. On effectue cette identification dans des portions séparées de la solution obtenue après dissolution du précipité des sulfures et hydroxydes des cations du IIIème groupe dans HNO_3 (point 4).

a. *Ion* Co^{++} est identifié par les mêmes réactions que dans la méthode précédemment étudiée (p. 324, point 5) en utilisant à cet effet une partie de la solution nitrique.

---

* Il peut être coloré en gris foncé dû à des traces de sulfures adsorbés par le soufre. Si, après filtration, il reste un trouble de soufre, on peut ne pas y prêter attention.

b. *Ion* Mn^{++}. On dilue 5 gouttes de solution avec 3 ou 4 ml d'eau, on ajoute 1 ml de solution 6 N de HNO_3 et un peu de poudre de $NaBiO_3$. Après quoi, on remue la solution avec l'agitateur de verre et on laisse reposer l'excès de $NaBiO_3$. Une coloration rouge violacé ou rose de la solution (MnO_4^-) indique la présence de Mn^{++}.

On peut aussi utiliser d'autres réactions de l'ion Mn^{++}, par exemple les réactions avec PbO_2 ou $(NH_4)_2S_2O_8$. Il faut cependant se rappeler qu'elles sont gênées même par de petites quantités d'ions Cl^-, qui réduisent les ions MnO_4^- en $MnO(OH)_2$ (précipité brun) ou en Mn^{++}. Or, des ions Cl^- sont adsorbés par le précipité au moment de la précipitation des cations du IIIème groupe et leurs quantités notables (surtout si le précipité n'a pas été assez bien lavé) passent dans la solution étudiée lorsqu'on dissout le précipité. Cela ne gêne presque pas l'identification de Mn^{++} par la réaction à $NaBiO_3$, qui se fait à froid. Mais, si on veut utiliser les réactions indiquées ci-dessus, il faut se débarrasser des ions Cl^-. Pour cela, on peut précipiter 2 à 4 ml de solution en chauffant avec une solution 2 N de NaOH, filtrer le précipité, laver deux fois, dissoudre dans 4 à 6 gouttes de H_2SO_4 2 N, diluer avec quelques gouttes d'eau et identifier Mn^{++} dans la solution diluée obtenue. Rappelons que les réactions avec PbO_2 et $(NH_4)_2S_2O_8$ ne réussissent qu'avec de très faibles quantités de Mn^{++} (p. 297).

On peut aussi éliminer les ions Cl^- sous forme de HCl gazeux en évaporant à sec 5 à 10 gouttes de solution étudiée dans un microcreuset avec 5 à 10 gouttes d'une solution 2 N de H_2SO_4. Après refroidissement, on reprend le résidu sec par quelques gouttes d'eau et on effectue sur 5 gouttes de cette solution les réactions de Mn^{++} indiquées plus haut.

6. *Précipitation de* Al^{+++}, Cr^{+++} *et* Fe^{+++}. A la solution nitrique contenant les cations du IIIème groupe (obtenue au point 4), on ajoute une solution saturée de NH_4Cl, on chauffe et on précipite Al^{+++}, Cr^{+++} et Fe^{+++} par une solution concentrée (13 N) de NH_4OH. On additionne l'ammoniaque jusqu'à apparition de la réaction alcaline, puis on en ajoute encore 5 gouttes. Faire attention à la couleur du précipité qui se forme et en tirer les conclusions. On filtre le précipité * et le lave une fois à l'eau contenant NH_4Cl.

Dans cette opération, les hydroxydes de Al^{+++}, Cr^{+++} et Fe^{+++} précipitent. Les autres cations du IIIème groupe (dont les hydroxydes sont solubles dans un excès d'ammoniaque ou dans les sels ammoniacaux) sont dans leur grande masse dans la solution à l'état d'ions Mn^{++}, $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$ et $[Co(NH_3)_6]^{++}$. Toutefois, une partie des ions Mn^{++} et Co^{++} peuvent se trouver dans le précipité ** sous forme d'hydroxydes. Etudier le précipité comme indiqué au point 7 et le filtrat comme indiqué au point 9.

7. *Séparation de* Fe^{+++} *de* Cr^{+++} *et* Al^{+++}. On traite le précipité (obtenu au point 6) par une solution 6 N de NaOH et on chauffe. Sans cesser de chauffer, on ajoute (goutte à goutte) 5 à 6 gouttes d'une

* Si le filtrat est trouble, on chauffe de nouveau quelques minutes au bain-marie et on filtre. Après séparation du filtrat, on réunit les précipités et on les lave.

** Aussi les identifie-t-on avant la division en sous-groupes.

Tableau 19

Schéma de l'analyse d'un mélange de cations des Ier, IIème et IIIème groupes

(Méthode à l'ammoniaque)

1. Dissolution du précipité dans HCl, séparation du résidu insoluble de $BaSO_4$, $SrSO_4$ ($CaSO_4$). Détermination d'après le point 3 du *Tableau 12* (p. 188)

2. Identification des ions NH^+, Fe^{+++}, Fe^{++} et Zn^{++} (sur des portions séparées de la solution)

Solution : Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, cations des Ier et IIème groupes (HCl)

3. Précipitation des cations du IIIème groupe par $(NH_4)_2S$ en présence de NH_4OH et NH_4Cl. Elimination des ions Cl^- par lavage soigneux du précipité avec de l'eau contenant NH_4NO_3

Précipité : $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Fe_2S_3, FeS, MnS, ZnS, CoS, NiS

4. Dissolution du précipité et oxydation des ions Fe^{++} par chauffage avec HNO_3

Solution : Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} (HNO_3)

5. Identification de Co^{++} et Mn^{++} sur des portions séparées de la solution

6. Précipitation des ions Al^{+++}, Cr^{+++} et Fe^{+++} par un excès de NH_4OH en présence de NH_4Cl

Solution : Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, Na^+, excès de $(NH_4)_2S$ et d'autres composés ammoniacaux. Décomposition de $(NH_4)_2S$ par ébullition avec CH_3COOH. Elimination du soufre précipité. Elimination de la plus grande partie des sels ammoniacaux par évaporation et calcination. Dissolution du résidu sec par HCl. Identification des cations des Ier et IIème groupes (d'après le *Tableau 12*, p. 188).

Précipité : $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$ et partiellement les hydroxydes de manganèse et de cobalt

7. Séparation de Fe^{+++} de Cr^{+++} et Al^{+++} (Mn et Co) par action d'un excès de NaOH et H_2O_2

Précipité : $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_3$, $MnO(OH)_2$. N'est pas à examiner

Solution : CrO_4^{--}, AlO_2^- (NaOH)

8. a) Identification de CrO_4^{--}
   b) Identification de Al^{+++} par NH_4OH après acidification de la solution par H_2SO_4. Réactions témoins de Al^{+++}

Solution : Mn^{++}, $[Zn(NH_3)_6]^{++}$, $[Ni(NH_3)_6]^{++}$, $[Co(NH_3)_6^{++}]$, excès de NH_4OH et de sels ammoniacaux

9. Identification de Ni^{++}
10. Précipitation de Zn^{++} par H_2S en présence de tampon formique ou de HCl 0,01 N (après neutralisation de la solution par $CaCO_3$)

Précipité : ZnS (peuvent aussi précipiter partiellement CoS, NiS et S). Dissolution dans HCl. Réactions témoins de Zn^{++}

Solution : Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} et excès de sels ammoniacaux. N'est pas à examiner

solution à 3 % de H_2O_2, en agitant quelque temps le contenu du tube à essai après chaque goutte. On chauffe le précipité 2 ou 3 minutes, puis on le sépare de la solution par filtration.

Au cours de cette opération, $Al(OH)_3$ se dissout dans la base avec formation d'aluminate (ion AlO_2^-); $Cr(OH)_3$ donne avec une base en présence de H_2O_2 des ions CrO_4^{--}. Ainsi, il reste dans le précipité $Fe(OH)_3$, ainsi que les hydroxydes de manganèse (II) et de cobalt (II) coprécipités précédemment et qui sont oxydés par H_2O_2 en $MnO(OH)_2$ et $Co(OH)_3$. Comme tous les ions présents dans le précipité ont déjà été identifiés, on peut ne pas l'étudier *.

Le filtrat qui contient les ions CrO_4^{--} et AlO_2^- et un excès de NaOH est analysé comme indiqué au point 8.

8. *Identification du chrome et de l'aluminium* s'effectue dans des portions séparées de la solution (obtenue au point 7).

a. *Identifier l'ion* CrO_4^{--} comme il est indiqué au point 8 de la méthode à l'eau oxygénée (p. 326).

b. *Ion* Al^{+++}. Sans séparer l'ion CrO_4^{--}, on acidifie la solution fortement basique par H_2SO_4 (2 N) jusqu'à pH $\leqslant$ 4, puis on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction faiblement basique (pH $\approx$ 9) et on chauffe **. Un précipité blanc floconneux de $Al(OH)_3$ indique la présence de Al^{+++}. En cas de présence de Al^{+++}, il faut filtrer le précipité, le laver, le dissoudre dans l'acide acétique et effectuer les réactions témoins de Al^{+++} à l'alizarine, à l'aluminon ou au morin (pp. 283-284).

9. *Identification de* Ni^{++}. Dans une portion séparée de la solution ammoniacale pouvant contenir des complexes amminés de nickel, de cobalt et de zinc, ainsi que des ions Mn^{++}, on identifie Ni^{++} par la diméthylglyoxime. Conduire la réaction comme indiqué dans la méthode de l'eau oxygénée (p. 324).

10. *Réactions témoins de* Zn^{++}. Si le Zn^{++} n'a pas été identifié dans les essais préliminaires, il faut recommencer ici les réactions de Zn^{++} en acidulant la solution avec HCl. On agite à froid la solution faiblement acide obtenue avec de la poudre de $CaCO_3$ et on agit comme indiqué p. 321.

Méthode à la pyridine

La pyridine C_5H_5N est une base organique faible ($K = 1{,}4 \cdot 10^{-9}$). En solution faiblement acide, elle forme des sels, par exemple $(C_5H_5NH)NO_3$ qui donne avec un excès de pyridine une solution

* Si on veut, on peut laver le précipité, le dissoudre dans H_2SO_4 contenant 1 ou 2 gouttes de solution de KNO_2 ou de H_2O_2 (pour réduire Mn^{IV}) et rechercher séparément Fe^{+++}, Mn^{++} et Co^{++}.

** Voir la note***, p. 326.

tampon de pH $\approx$ 6,5. On voit au *Tableau 10* (p. 136) qu'à ce pH les ions Fe^{+++}, Al^{+++} et Cr^{+++} sont complètement précipités à l'état d'hydroxydes. Par contre, les cations Mn^{++}, Zn^{++}, Ni^{++} et Co^{++} ne précipitent pas à ce pH mais restent dans la solution sous forme de complexes pyridiniques de composition $[Me(C_5H_5N)_2]^{++}$ et peuvent être identifiés par les réactions habituelles. On commence l'analyse de la même manière que suivant les méthodes à l'eau oxygénée, points 1-3, et à l'ammoniaque, points 4-5. On procède ensuite de la façon suivante.

6. *Séparation de* Al^{+++}, Cr^{+++} *et* Fe^{+++} *des autres cations du IIIème groupe.* On dilue avec de l'eau le filtrat obtenu après dissolution des sulfures et hydroxydes des cations du IIIème groupe dans HNO_3 (comme indiqué au point 4) et le neutralise ensuite avec une solution de Na_2CO_3 jusqu'à apparition d'un trouble ne disparaissant pas par agitation. On le dissout dans 1 ou 2 gouttes de solution 6 N de HNO_3. On chauffe la solution faiblement acide obtenue, on ajoute une solution saturée de NH_4NO_3, puis on précipite Al^{+++}, Cr^{+++} et Fe^{+++} en ajoutant une solution à 20 % de pyridine C_5H_5N. On introduit la pyridine goutte à goutte en remuant constamment avec l'agitateur de verre. Après s'être assuré que la précipitation est complète, on filtre le précipité contenant $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ et $Fe(OH)_3$ sans laisser tiédir la solution. Faire attention à la couleur du précipité et en tirer des conclusions sur la présence possible de certains ions. On lave le précipité avec une solution chaude à 3 % de NH_4NO_3 en ajoutant 1 ou 2 gouttes de pyridine et l'étudie comme indiqué aux points 7-8.

Etudier le filtrat pouvant contenir les ions $[Mn(C_5H_5N)_2]^{++}$, $[Zn(C_5H_5N)_2]^{++}$, $[Ni(C_5H_5N)_2]^{++}$ et $[Co(C_5H_5N)_2]^{++}$ comme indiqué au point 7.

7. *Identification de* Zn^{++}, Mn^{++}, Co^{++} *et* Ni^{++}. Ces ions sont identifiés dans des portions séparées de la solution (obtenue au point 6).

a. *Ion* Zn^{++}. On ajoute à une partie de la solution un égal volume de tampon formique. On vérifie le pH de la solution (il doit être égal à 2) et on fait passer H_2S pendant 2 à 4 minutes dans la solution. Le précipité blanc de ZnS indique la présence de Zn^{++}. Si on veut, on peut, après filtration du précipité, le dissoudre dans HCl et, après avoir éliminé H_2S par chauffage, effectuer les réactions témoins (§ 57, points 6 et 8).

b. *Ion* Mn^{++}. L'identification s'opère comme dans la méthode à l'ammoniaque (p. 331, point 5, b).

c. *Ion* Co^{+++}. On ajoute à une partie de la solution une solution saturée de NH_4CNS et 1 ou 2 ml d'alcool amylique. L'apparition d'une coloration bleue de la couche d'alcool amylique par agitation indique la présence de Co^{++}.

d. *Ion* Ni^{++}. On ajoute à 1 ou 2 ml de solution 3 ou 4 ml de solution ammoniacale de diméthylglyoxime. Le précipité rouge pourpre indique la présence de Ni^{++}. On peut aussi effectuer la réaction à la touche sur un « support » de Na_2HPO_4.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

1. Par quoi le troisième groupe analytique se distingue-t-il du Ier et du IIème groupe? Des groupes IV et V?

2. Comment explique-t-on le comportement différent des sulfures du IVème et du Vème groupe vis-à-vis de HCl dilué?

3. Pourquoi H_2S ne précipite-t-il pas l'ion Mn^{++}, mais précipite l'ion Cu^{++}? Pourquoi, par contre, une solution de Na_2S précipite-t-elle les deux cations indiqués?

4. Pourquoi emploie-t-on $(NH_4)_2S$ et non Na_2S ou K_2S comme réactif général du troisième groupe?

5. Comment l'ion Zn^{++} se comporte-t-il vis-à-vis de H_2S? Comment cela s'explique-t-il? Comment atteindre la précipitation complète du zinc dans une solution contenant tous les cations des Ier, IIème et IIIème groupes?

6. Pourquoi CoS et NiS ne se dissolvent-ils pas dans HCl? Comment les faire passer dans la solution? Equations des réactions.

7. Pourquoi, malgré leur insolubilité dans HCl dilué, les sulfures de cobalt et de nickel ne précipitent-ils pas en milieu acide?

8. Pourquoi la question du degré d'oxydation du fer doit-elle être résolue avant la précipitation des cations du IIIème groupe par le sulfure d'ammonium?

9. Quelles conditions faut-il observer pour la précipitation des cations du IIIème groupe et pourquoi?

10. Dans quelles réactions les propriétés basiques de l'hydroxyde d'aluminium se manifestent-elles, et dans lesquelles ses propriétés acides?

11. Par quels procédés peut-on précipiter $Al(OH)_3$ à partir de solutions d'aluminates?

12. Comment $(NH_4)_2S$ et Na_2CO_3 agissent-ils sur les sels d'aluminium et de chrome (III)? Comment cela s'explique-t-il?

13. En partant des valeurs des produits de solubilité du sulfure et de l'hydroxyde de manganèse, calculer le rapport des concentrations des ions OH^- et S^{--} dans une solution de sulfure d'ammonium pour que, lors de leur action sur une solution contenant 1 ion-g/l de Mn^{++}, $Mn(OH)_2$ précipite. Quelle conclusion peut-on tirer du résultat obtenu?

Réponse: La concentration des ions OH^- doit être $1,4 \cdot 10^8$ fois (ou plus) supérieure à celle des ions S^{--}.

14. Quels anions chrome se forment-ils par oxydation de Cr^{+++} en milieu acide et en milieu alcalin? Etablir l'équation de la réaction d'oxydation de $Cr_2(SO_4)_3$ par le permanganate de potassium en présence de KOH.

15. Etablissez l'équation de la réaction de réduction de $K_2Cr_2O_7$ par H_2S en présence de H_2SO_4.

16. Que se passe-t-il dans la solution et dans le précipité si on fait agir sur un mélange de sels de fer (III), d'aluminium, de chrome (III), de manganèse (II) et de zinc par a) un excès de NaOH à froid? b) un excès de NaOH à l'ébullition? c) un excès de NaOH et H_2O_2 à l'ébullition? d) un excès de NH_4OH? e) l'acétate de sodium à l'ébullition? Illustrer la réponse par les équations des réactions correspondantes.

17. Par quelle propriété $FePO_4$ et $AlPO_4$ se distinguent-ils des autres phosphates des IIème et IIIème groupes? Comment s'explique cette différence?

18. Pourquoi l'identification des ions Fe^{+++} et Fe^{++} peut-elle être réalisée à l'aide de réactifs contenant du fer?

19. Comment s'explique la solubilité: a) de $Fe(OH)_2$ dans NH_4Cl? b) de $Zn(OH)_2$ dans NH_4OH? Pourquoi $Al(OH)_3$ est-il insoluble dans NH_4Cl?

20. Etablir les équations de la réaction: a) d'oxydation de $FeCl_2$ par $KClO_3$ (réduit dans la réaction en KCl) en présence de HCl; b) de réduction de $Fe_2(SO_4)_3$ par H_2SO_3.

21. Par quels réactifs peut-on oxyder les ions Mn^{++} à l'état d'ions MnO_4^-? Equations des réactions? Quelles conditions doivent être observées pour leur réalisation?

22. Par leur comportement envers quel réactif les zincates se distinguent-ils des aluminates?

23. Par quels procédés peut-on diviser les cations du troisième groupe analytique en sous-groupes?

24. Quels cations faut-il rechercher par la méthode fractionnée dans l'analyse de mélanges de cations des Ier, IIème et IIIème groupes et pourquoi?

25. Quels sont les composés qui coprécipitent avec les cations du IIIème groupe par le réactif général de ceux-ci?

26. Comment sépare-t-on les ions Co^{++} et Ni^{++} dans l'analyse systématique? Sous forme de quels ions le fer se trouve-t-il dans la solution après la séparation en question?

27. Comment partage-t-on la solution obtenue après séparation du nickel et du cobalt? Dans quelles réactions entrent alors les ions Fe^{++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Mn^{++} et Zn^{++}?

28. Comment étudie-t-on le précipité obtenu lors de la séparation indiquée à la question précédente? la solution?

29. Comment faut-il analyser un mélange $KMnO_4 + K_2Cr_2O_7 + AlCl_3$?

30. Supposons que dans une solution donnée pouvant contenir tous les cations du Ier, du IIème et du IIIème groupe, seule nous intéresse la présence des ions Mn^{++}, Cr^{+++} et Co^{++}. Comment effectuer la recherche des ions indiqués par la méthode fractionnée?

CHAPITRE V

QUATRIÈME GROUPE DES CATIONS

GÉNÉRALITÉS

Parallèlement à l'étude des réactions des cations du quatrième groupe et de la marche de leur analyse, ce chapitre résume l'exposé présenté au chapitre précédent de la théorie des processus d'oxydo-réduction. On examine ici les problèmes les plus importants pour la chimie tels que les potentiels d'oxydation, le sens des réactions d'oxydo-réduction, l'influence sur celles-ci de l'acidité du milieu et des concentrations, ainsi que les constantes d'équilibre des processus d'oxydo-réduction.

§ 61. Potentiels d'oxydation

En étudiant différents processus d'oxydo-réduction, on observe constamment que, alors qu'un oxydant oxyde facilement une substance ou un ion donné, un autre oxydant ne le peut pas. Ainsi, Cl_2 libre oxyde les ions Br^- selon l'équation

$$Cl_2 + 2Br^- = Br_2 + 2Cl^-$$

tandis que l'ion Fe^{+++} ne peut oxyder les ions Br^- en Br_2. Nous avons vu cependant (pp. 293-294) que les ions I^- sont facilement oxydés par lui :

$$2I^- + 2Fe^{+++} = I_2 + 2Fe^{++}$$

Ces faits sont évidemment la manifestation de la « force », c'est-à-dire de l'activité chimique inadéquate des différents oxydants et réducteurs. Ainsi Cl_2 est un oxydant plus puissant que les ions Fe^{+++}. Les ions I^- capables de réduire Fe^{+++} en Fe^{++} sont un réducteur plus fort que les ions Br^- qui ne le peuvent pas.

Le rôle de l'oxydant dans la réaction d'oxydo-réduction est de capter des électrons et celui du réducteur, de les libérer. Aussi la différence de force des divers oxydants ou réducteurs est liée à la tendance différente de certains atomes ou ions entrant dans leur composition à capter ou à libérer des électrons. *Plus un atome ou un ion perd facilement des électrons, plus il est un réducteur puissant; plus un atome ou un ion a tendance à capter des électrons, plus son activité oxydante est forte.*

L'appréciation quantitative de la tendance des différents atomes ou ions à perdre ou à gagner des électrons est fournie par l'étude de la marche des réactions correspondantes dans la pile (§ 50). En effet, la force électromotrice (f.é.m.) d'une pile, calculée expérimentalement, qui représente la différence de potentiel des deux demi-piles qui la constituent, est la mesure de la tendance des électrons à transférer des atomes (ions) du réducteur aux atomes (ions) de l'oxydant, de même que la différence de pression gazeuse dans deux récipients réunis entre eux est la mesure de la tendance du gaz à s'écouler d'un récipient dans l'autre.

La structure des piles galvaniques présente cette particularité très importante que l'oxydant et le réducteur y sont placés séparément, dans deux compartiments différents, en sorte que la répartition des électrons ne peut se faire que par leur écoulement le long du conducteur qui relie ces compartiments.

En outre, comme l'électricité ne peut circuler dans le circuit intérieur qu'avec des ions, il faut que ceux-ci puissent diffuser d'un récipient à l'autre. Cette diffusion est possible : a) si les récipients sont séparés par un diaphragme poreux ; b) si les récipients sont réunis par ce qu'on appelle pont électrolytique. Ce dernier est un tube en U renversé contenant une solution d'un électrolyte quelconque (en général KCl).

Ainsi, une pile fournissant de l'énergie électrique développée dans la réaction chimique

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 = SnCl_4 + 2FeCl_2$$

ou

$$Sn^{++} + 2Fe^{+++} = Sn^{++++} + 2Fe^{++} \qquad (1)$$

peut être constituée selon le procédé décrit p. 256 (v. fig. 28).

Pendant le fonctionnement de cet élément, la réaction (1) qui s'y déroule représente en quelque sorte une *action chimique à distance* dans la mesure où l'oxydant (les ions Fe^{+++}) et le réducteur (les ions Sn^{+++}) ne sont pas au contact immédiat l'un de l'autre. On peut naturellement réaliser la même réaction en mélangeant des solutions de $FeCl_3$ et de $SnCl_2$. Mais dans ce cas, l'énergie chimique dégagée par la réaction ne se transformera plus en énergie électrique mais en énergie thermique.

Le fonctionnement de la pile considérée peut être représenté par le schéma suivant :

$$+(Pt) \longrightarrow \underbrace{2Fe^{+++}/2Fe^{++}}_{\text{réduction}} \,\|\, \underbrace{Sn^{++++}/Sn^{++}}_{\text{oxydation}} \longrightarrow (Pt)-$$

On voit par ce schéma qu'à l'électrode négative de la pile se produit le processus de libération d'électrons, c'est-à-dire l'oxydation, et à l'électrode positive, celui de captation d'électrons, c'est-à-dire la réduction.

Comme tout processus d'oxydo-réduction donne lieu à une redistribution des électrons, on peut utiliser de façon analogue la marche des autres réactions d'oxydo-réduction pour constituer une pile. Chacune des piles ainsi obtenues possède (pour des concentrations données des substances réagissantes) une force électromotrice (f.é.m.) déterminée, qui représente la différence de potentiel des deux demi-piles. *Cette f.é.m. est la mesure de la capacité des électrons à transférer des atomes (ions) du réducteur aux atomes (ions) de l'oxydant.* L'étude de la valeur de la f.é.m. des différentes piles permet donc d'apprécier la force relative de différents agents oxydants ou réducteurs.

Les demi-piles dont la pile est constituée contiennent toujours, outre l'oxydant ou le réducteur que nous prenons, les produits de la réaction. Ainsi, dans la pile galvanique (v. fig. 28), le récipient *2* ne contient pas seulement les ions Sn^{++} que nous avons pris initialement, mais aussi les ions Sn^{++++} obtenus dans la réaction. Ces deux ions, qui ont des degrés d'oxydation différents d'un seul et même élément chimique (l'étain), forment un *couple oxydo-réducteur*, que l'on désigne par Sn^{++++}/Sn^{++} représentant une des demi-piles de la pile considérée. La deuxième demi-pile est un couple oxydo-réducteur Fe^{+++}/Fe^{++}.

Dans tout couple oxydo-réducteur, on distingue la *forme oxydée*, formée par l'élément qui se trouve à la valence la plus élevée (Sn^{++++}, Fe^{+++}), et la *forme réduite*, formée par l'élément qui se trouve à la valence la plus faible (Sn^{++}, Fe^{++}). La forme oxydée de chaque couple oxydo-réducteur est un oxydant, tandis que la forme réduite est un réducteur.

Pour qu'on puisse déterminer quantitativement la force des différents oxydants et réducteurs par mesure de la f.é.m. des piles obtenues en combinant deux couples d'oxydo-réducteurs quelconques, il faut combiner chaque couple à un seul et même couple de référence. On a pris pour système de référence le couple $2H^+/H_2$ à une concentration (plus précisément, à une activité) des ions H^+ égale à 1 ion-g/l et à une pression de l'hydrogène gazeux égale à 1 atm. Ce couple s'appelle *électrode normale à hydrogène.*

La fig. 35 montre le dispositif utilisé pour déterminer le potentiel d'oxydation normal. On met dans le récipient *1* une solution de H_2SO_4 à la concentration exigée et on y plonge une électrode de platine recouverte par électrolyse d'un platine finement divisé (« noir de platine »). On fait passer dans la solution par l'intermédiaire du tube *4* de l'hydrogène chimiquement pur, lequel, au con-

tact de l'électrode de platine, est adsorbé par le noir de platine. L'électrode agit dans ce cas comme si elle était faite d'hydrogène.

Le potentiel de l'électrode normale à hydrogène est admis, par convention, égal à zéro de la même façon que le point de fusion de la glace est considéré conventionnellement comme égal à zéro lorsqu'on mesure la température.

Donc si on accouple (fig. 35) par exemple Fe^{+++}/Fe^{++} et l'électrode normale à hydrogène et qu'on mesure à l'aide d'un appareil

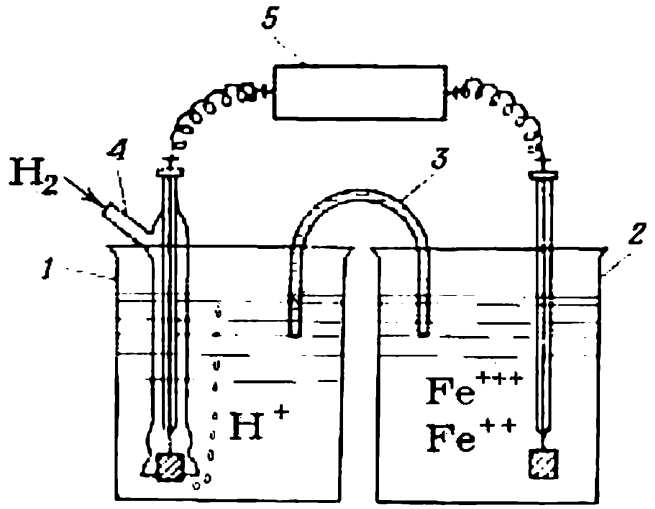


Fig. 35. Détermination du potentiel d'oxydation normal du couple Fe^{+++}/Fe^{++}:
1, 2 — bechers; *3* — «pont électrolytique»; *4* — tube pour l'introduction de l'hydrogène
5 — potentiomètre

spécial (*5*), appelé *potentiomètre*, la f.é.m. de la pile obtenue, cette f.é.m. caractérisera le potentiel du couple considéré à l'échelle conventionnelle définie par nous. L'expérience montre que pour des concentrations $[Fe^{+++}] = [Fe^{++}]$, ce potentiel (E) est égal à

$$E_{Fe^{+++}/Fe^{++}} = +0{,}77\ V$$

Le signe du potentiel montre que dans la pile obtenue le couple considéré joue le rôle de pôle positif et l'électrode normale à hydrogène, celui de pôle négatif. Comme le pôle négatif cède des électrons et que le pôle positif les gagne, il doit se produire dans la pile les processus chimiques suivants:

dans le récipient *1*:

$$H_2 - 2e = 2H^+$$

dans le récipient *2*:

$$2Fe^{+++} + 2e = 2Fe^{++}$$

Equation globale dans la pile est alors:

$$2Fe^{+++} + H_2 = 2H^+ + 2Fe^{++}$$

Si nous accouplons l'électrode normale à hydrogène et $Cl_2/2Cl^-$, nous trouverons que le potentiel de celui-ci est égal à *

$$E_{Cl_2/2Cl^-} = +1{,}36\ V$$

Cela signifie qu'il se produit dans la pile la réaction

$$H_2 + Cl_2 \overset{2e}{=} 2H^+ + 2Cl^-$$

qui, comme dans le cas étudié ci-dessus, aboutit à la perte d'électrons par H_2 libre, avec cette seule différence que l'oxydant qui enlève ces électrons n'est plus les ions Fe^{+++} mais Cl_2 gazeux. Comme dans ce dernier cas la f.é.m. de la pile (+1,36 V) est beaucoup plus élevée que dans le premier (+0,77 V), nous pouvons en conclure que Cl_2 est un oxydant beaucoup plus puissant que les ions Fe^{+++}.

Mais les chiffres cités ne renseignent pas seulement sur la force des oxydants entrant dans la composition des couples considérés. Ils permettent aussi d'apprécier la force relative des réducteurs correspondants, à savoir les ions Fe^{++} et Cl^-.

En effet, si nous disons que Cl_2 est un oxydant fort, cela signifie que ses atomes ont une capacité fortement marquée à capter des électrons, c'est-à-dire à se transformer en ions Cl^-. Mais dans ce cas, les ions Cl^- doivent évidemment retenir solidement les électrons en question, c'est-à-dire qu'ils sont un réducteur extrêmement faible. Par contre, la valeur du potentiel du couple Fe^{+++}/Fe^{++} est inférieure à celle du potentiel du couple $Cl_2/2Cl^-$. Aussi les ions Fe^{++}, qui se forment par suite du gain d'électrons par les ions Fe^{+++}, retiennent ces électrons moins énergiquement, c'est-à-dire qu'ils sont un réducteur plus fort que les ions Cl^-.

Les valeurs des potentiels d'oxydo-réduction des couples par rapport à l'électrode normale à hydrogène permettent donc d'apprécier l'activité oxydante et réductrice des oxydants et réducteurs qui entrent dans leur composition.

Plus le potentiel d'un couple donné est élevé, plus la forme oxydée correspondante est un oxydant fort et plus la forme réduite est un réducteur faible.

Etant donné que la force des oxydants croît avec les potentiels, on appelle ceux-ci *potentiels d'oxydation des couples donnés* **.

* Cette demi-pile est construite comme l'électrode normale à hydrogène avec cette seule différence qu'à la place de la solution de H_2SO_4, on prend une solution de HCl de concentration (ou plutôt d'activité) des ions Cl^- égale à 1 ion-g/l, et à la place de H_2, Cl_2 gazeux. Pour éviter l'interaction chimique de ce dernier avec l'électrode de platine, la pression du chlore gazeux doit être de beaucoup inférieure à 1 atm. La valeur de la f.é.m. ainsi obtenue est déterminée par rapport à 1 atm au moyen d'une formule spéciale.

** On appelle aussi souvent les potentiels considérés *potentiels d'oxydo-réduction* ou *potentiels redox*.

Il est évident que la forme oxydée du couple $2H^+/H_2$, c'est-à-dire les ions H^+, est un oxydant encore plus faible que les ions Fe^{+++}, et que l'hydrogène libre H_2 est un réducteur plus énergique que les ions Fe^{++}. Comme le potentiel d'oxydation du couple Zn^{++}/Zn est égal à *

$$E_{Zn^{++}/Zn} = -0{,}76\ V$$

les ions Zn^{++} sont un oxydant encore plus faible que les ions H^+, et le zinc métallique est un réducteur plus fort que l'hydrogène gazeux.

Les potentiels des couples sont fonction non seulement de la nature de l'oxydant et du réducteur mais aussi de leur concentration. Il est facile de prévoir le caractère de l'influence de la concentration de l'oxydant et du réducteur sur la valeur du potentiel d'oxydation. Ainsi, il est clair que l'activité oxydante des ions Fe^{+++} doit être d'autant plus grande que leur concentration dans la solution est élevée, et que la concentration des ions Fe^{++}, qui sont le produit de la réaction correspondante et favorisent par conséquent le processus inverse, est plus faible. Donc, le potentiel de ce couple doit aussi croître avec le rapport $\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$ ou, dans le cas général, avec l'augmentation du rapport des concentrations des formes oxydée et réduite.

La relation quantitative entre la valeur du potentiel d'oxydation et le rapport indiqué peut être représentée par l'équation de Nernst, déduite à partir des lois de la thermodynamique :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{[ox]}{[réd]} \qquad (2)$$

où E est le potentiel d'oxydation normal du couple considéré (en volts) ;

[ox], concentration (ou activité) de la forme oxydée ;

[réd], concentration (ou activité) de la forme réduite ;

R, constante des gaz parfaits (8,313 joules) ;

T, température absolue ;

F, nombre de Faraday (96 500 coulombs) ;

n, nombre d'électrons perdus (ou gagnés) dans la transformation de la forme oxydée en forme réduite (ou inversement) ;

---

* Le signe négatif du potentiel du couple en question montre que si on le combine avec l'électrode normale à l'hydrogène, ce couple joue le rôle de pôle négatif de la pile, et le couple $2H^+/H_2$ joue celui de pôle positif. Il se produit donc dans cette pile la réaction

$$Zn + 2H^+ = H_2 + Zn^{++}$$

E_0, potentiel normal d'oxydation du couple considéré, c'est-à-dire potentiel de ce couple pour [ox] = [réd] *.

En effet, dans le cas où [ox] = [réd], l'expression $\text{Log}\,\frac{[\text{ox}]}{[\text{réd}]}$ est nulle, et dans la formule (2), $E = E_0$.

Si on prend les valeurs numériques des constantes et qu'on passe des logarithmes népériens aux logarithmes décimaux, on obtient à la température de 18°:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{réd}]} \qquad (3)$$

Pour le couple Fe^{+++}/Fe^{++}, on peut calculer le potentiel d'après la formule

$$E_{Fe^{+++}/Fe^{++}} = 0{,}77 + \frac{0{,}058}{1} \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

Si $[Fe^{+++}] = 1$ ion-g/l et $[Fe^{++}] = 0{,}0001$ ion-g/l, il vient

$$E_{Fe^{+++}/Fe^{++}} = 0{,}77 + \frac{0{,}058}{1} \log 10^4 = 1{,}002 \text{ V}$$

Dans les cas où l'équation de la réaction de transformation de la forme oxydée en forme réduite contient des coefficients stœchiométriques, ils doivent entrer dans l'équation comme indices du degré de concentration des composants correspondants. Ainsi, pour le couple $Br_2/2Br^-$

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{2} \log \frac{[Br_2]}{[Br^-]^2}$$

Dans le cas de couples analogues à Zn^{++}/Zn où la forme réduite est un métal (phase solide), sa concentration est une valeur constante et n'entre donc pas dans l'expression de E. Dans ce cas:

$$E_{Zn^{++}/Zn} = E_0 + \frac{0{,}058}{2} \log [Zn^{++}]$$

Il est évident que la valeur de E_0 représente le potentiel (—0,76 V) que possède ce couple pour $[Zn^{++}] = 1$ ion-g/l, car c'est seulement à cette condition que $\log [Zn^{++}] = 0$ et que $E = E_0$.

Nous avons considéré jusqu'ici l'application de l'équation de Nernst aux réactions d'oxydo-réduction dans lesquelles le rôle d'oxydant ou de réducteur était joué par des ions simples (élémentaires). Ces ions ne font que changer de valence dans la réaction; leur composition reste invariable. Les réactions se déroulent parfois de la même manière en présence d'ions complexes comme oxydants ou réducteurs. Ainsi, l'ion $[Fe(CN)_6]^{---}$, lorsqu'il oxyde un ion ou

* Dans tous les exemples numériques étudiés ci-dessus, il s'agissait tacitement des potentiels normaux d'oxydation.

un élément, est réduit en ion $[Fe(CN)_6]^{----}$; l'ion MnO_4^{--} est oxydé en MnO_4^-. Mais il arrive beaucoup plus souvent que les ions composés subissent des modifications manifestes de composition au cours de l'oxydation ou de la réduction. Ainsi, dans les réactions d'oxydation en milieu acide, l'anion MnO_4^- se transforme en cation Mn^{++}, l'anion $Cr_2O_7^{--}$ en cation Cr^{+++}, l'anion AsO_4^{---} en anion AsO_2^-, etc. Les transformations indiquées se font selon les équations suivantes * :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{++} + 4H_2O$$

$$Cr_2O_7^{--} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

$$AsO_4^{---} + 4H^+ + 2e \rightleftarrows AsO_2^- + 2H_2O$$

On voit par les exemples donnés que les ions hydrogène qui fixent les atomes d'oxygène d'un ion complexe en molécules d'eau jouent un grand rôle dans ces recombinaisons des ions complexes au cours de leur réduction ou de leur oxydation. Il est clair que dans de tels cas le processus d'oxydo-réduction et, par conséquent, la valeur du potentiel d'oxydation du couple correspondant doivent dépendre de la concentration des ions H^+ dans la solution. Cette concentration est donnée au numérateur de la fraction mise dans l'équation sous le signe de logarithme, à une puissance égale au coefficient de H^+ dans l'équation de la réaction. Dans le cas considéré :

$$E_{MnO_4^-/Mn^{++}} = E_0 + \frac{0,058}{5} \log \frac{[MnO_4^-]\cdot[H^+]^8}{[Mn^{++}]}$$

Ainsi, la variation de concentration des ions H^+ exerce une influence particulièrement forte sur la valeur du potentiel d'oxydation du couple considéré, et donc sur l'activité oxydante de l'ion MnO_4^- : cette activité croît rapidement avec la concentration indiquée.

On voit par l'équation ci-dessus que ce couple atteint le potentiel d'oxydation normal pour $[MnO_4^-] = [Mn^{++}]$ et $[H^+] = 1$ ion-g/l, car ce n'est que dans ces conditions que $E = E_0$.

§ 62. Sens des réactions d'oxydo-réduction

Les valeurs des potentiels normaux d'oxydation E_0 entrant dans l'équation de Nernst ont été mesurées pour un grand nombre de couples oxydo-réducteurs différents. Les valeurs des couples les plus importants sont données dans le *Tableau 20* (et l'*Appendice VIII*).

La première et la troisième colonne du *Tableau 20* (et de l'*Appendice VIII*) donnent les formules de certains composants des couples

* V. au § 50 la méthode d'établissement de telles équations.

Tableau 20

Potentiels normaux d'oxydo-réduction

Légende: (g): gaz; (l): liquide; (s): solide

Forme réduite (réducteurs)	Nombre d'électrons mis en jeu n	Forme oxydée (oxydants)	Potentiel normal E_0 (V)
$Zn(s)$	$2e$	Zn^{++}	$-0,76$
S^{--}	$2e$	$S(s)$	$-0,51$
$Fe(s)$	$2e$	Fe^{++}	$-0,44$
$Sn(s)$	$2e$	Sn^{++}	$-0,14$
$Pb(s)$	$2e$	Pb^{++}	$-0,13$
$Fe(s)$	$3e$	Fe^{+++}	$-0,04$
$H_2(g)$	$2e$	$2H^+$	$-0,00$
Sn^{++}	$2e$	Sn^{++++}	$+0,15$
$SO_3^{--} + H_2O$	$2e$	$SO_4^{--} + 2H^+$	$+0,22$
$Cu(s)$	$2e$	Cu^{++}	$+0,34$
$2I^-$	$2e$	$I_2(s)$	$+0,54$
Fe^{++}	$1e$	Fe^{+++}	$+0,77$
$NO(g) + 2H_2O$	$3e$	$NO_3^- + 4H^+$	$+0,95$
$NO(g) + H_2O$	$1e$	$HNO_2 + H^+$	$+0,98$
$2Br^-$	$2e$	$Br_2(l)$	$+1,07$
$2Cl^-$	$2e$	$Cl_2(g)$	$+1,36$
$Mn^{++} + 4H_2O$	$5e$	$MnO_4^- + 8H^+$	$+1,51$
$2F^-$	$2e$	F_2	$+2,85$

différents; ces composants sont disposés par ordre croissant des potentiels normaux d'oxydation E_0 qui leur correspondent (la colonne 4). On a indiqué dans la deuxième colonne le nombre d'électrons (n) cédés ou gagnés dans la transformation du réducteur (première colonne) en oxydant correspondant (troisième colonne) ou dans la transformation inverse.

Comme la force des oxydants croît et celle des réducteurs décroît avec la valeur des potentiels d'oxydation, les oxydants les plus forts se trouvent à la fin de la troisième colonne et les réducteurs les plus forts au début de la première colonne.

Ainsi, le plus puissant de tous les oxydants est le F_2 libre (cf. *Appendice VIII*) auquel correspond la plus grande valeur de E_0 ($+2,85$ V). De même, on trouve parmi les oxydants les plus énergiques l'ozone O_3 ($+1,90$ V), le bismuthate de sodium $NaBiO_3$ ($> + 1,80$ V), le persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ ($> + 1,80$ V), l'eau oxygénée ($+1,80$ V), le permanganate de potassium $KMnO_4$ en milieu acide ($+1,51$ V), Cl_2 libre ($+1,36$ V), les ions des métaux nobles Au^+, Au^{+++}, Ag^+, etc.

Aux réducteurs les plus forts appartiennent les métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que des métaux comme Mg, Al, Zn, etc. Parmi les ions, les anions S^{--} ($E_0 = -0{,}51$ V) sont un réducteur très énergique ; Sn^{++}, SO_3^{--}, I^-, Fe^{++} agissent plus faiblement. Les ions F^- n'ont aucun caractère réducteur, puisqu'il n'existe pas d'oxydant qui puisse leur arracher des électrons. Seule l'électrolyse peut enlever des électrons aux ions F^-.

Connaissant la force relative des différents oxydants et réducteurs, on peut résoudre la question du sens des réactions entre eux. Par exemple nous voulons prévoir dans quel sens se fera la réaction

$$2Fe^{+++} + Sn^{++} = Sn^{++++} + 2Fe^{++}$$

c'est-à-dire si elle ira dans le sens de l'oxydation des ions Sn^{++} en Sn^{++++} par les ions Fe^{+++} ou dans le sens opposé.

Le potentiel d'oxydation du couple Fe^{+++}/Fe^{++} (+0,77 V) est plus élevé que celui du couple Sn^{++++}/Sn^{++} (+0,15 V). Par conséquent, si nous les accouplons dans une pile, l'électrode négative sera le système Sn^{++++}/Sn^{++} et l'électrode positive, le système Fe^{+++}/Fe^{++}. Donc, les processus suivants se dérouleront dans la pile :

$$Sn^{++} - 2e = Sn^{++++}$$

$$2Fe^{+++} + 2e = 2Fe^{++}$$

c'est-à-dire qu'il se produira la réaction

$$Sn^{++} + 2Fe^{+++} \longrightarrow Sn^{++++} + 2Fe^{++}$$

Cette réaction ira évidemment dans le même sens en dehors de la pile si on mélange simplement les substances considérées.

Il est facile de remarquer que *dans tout processus d'oxydo-réduction, l'oxydant et le réducteur initiaux donnent un nouvel oxydant et un nouveau réducteur*

$$Ox_1 + Réd_2 = Réd_1 + Ox_2$$

lesquels sont plus faibles que ceux dont on est parti. Ainsi, dans l'exemple étudié, conformément aux valeurs des potentiels normaux d'oxydation des couples Sn^{++++}/Sn^{++} et Fe^{+++}/Fe^{++}, l'oxydant (Sn^{++++}) et le réducteur (Fe^{++}) obtenus dans la réaction sont plus faibles que ceux du début (Fe^{+++} et Sn^{++}). La même chose est vraie pour toutes les autres réactions d'oxydo-réduction. Nous pouvons donc formuler la règle suivante : les *réactions d'oxydo-réduction vont dans le sens de la formation d'oxydants et de réducteurs moins forts à partir des plus forts, et non dans le sens inverse.*

On peut se servir de cette règle pour résoudre la question du sens de la réaction.

En d'autres termes, chacun des oxydants ayant un potentiel d'oxydation plus élevé est capable d'oxyder tous les réducteurs dont

le potentiel est plus faible et inversement, chacun des réducteurs ayant un plus petit potentiel d'oxydation peut réduire tous les oxydants dont le potentiel est plus important.

Prêtons attention à l'indiscutable analogie qui existe entre les processus d'oxydo-réduction et les réactions protolytiques (§ 31). En effet:

a) les réactions d'oxydo-réduction s'accompagnent de transfert d'électrons et les réactions protolytiques, de transfert de protons;

b) dans les réactions d'oxydo-réduction, l'oxydant et le réducteur initiaux donnent un nouvel oxydant et un nouveau réducteur; de même, dans les réactions protolytiques, l'acide et la base pris au départ fournissent une nouvelle base et un nouvel acide:

$$Ox_1 + Réd_2 = Ox_2 + Réd_1$$

$$A_1 + B_2 = A_2 + B_1$$

c) le réducteur est d'autant plus énergique qu'il cède plus facilement des électrons; l'oxydant est d'autant plus fort qu'il gagne plus facilement des électrons; de même, d'après la théorie protolytique, un acide est d'autant plus fort qu'il donne plus facilement des protons et une base d'autant plus forte qu'elle accepte plus facilement des protons;

d) un oxydant fort, en fixant des électrons, se transforme en réducteur faible (et réciproquement pour le réducteur). De la même façon, une base forte, en fixant des protons, se transforme en acide faible (et inversement pour l'acide faible).

Etudions quelques exemples d'application de la règle indiquée.

1. On voit au *Tableau 20* que Zn métallique ($E_0 = -0{,}76$ V) est un réducteur plus fort que Pb ($E_0 = -0{,}13$ V) ou Cu ($E_0 = +0{,}34$ V). Donc, si on fait agir le zinc métallique sur des solutions de sels de plomb ou de cuivre, il doit se produire les réactions:

$$Pb^{++} + Zn = Pb\downarrow + Zn^{++}$$

$$Cu^{++} + Zn = Cu\downarrow + Zn^{++}$$

puisque l'action d'un réducteur plus énergique (Zn) y forme des réducteurs plus faibles (Pb ou Cu). Par contre, Pb ou Cu ne pourraient pas réduire les ions Zn^{++} en Zn libre, car cela contredirait la règle énoncée ci-dessus.

Si on dispose tous les métaux en série par valeurs croissantes des potentiels normaux d'oxydation des couples correspondants, on obtient la *série des tensions des métaux*:

Li, K, Ba, Ca, Na, Sr, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni,
Sn, Pb, H, Cu, Sb, Bi, Hg, Ag, Pt, Au

Plus un métal est situé à gauche dans cette série, plus il est un réducteur fort et plus son activité chimique est élevée. Dans la règle, pas un seul des métaux situés plus à droite n'est susceptible de déplacer (c'est-à-dire de réduire) des solutions de leurs sels les

métaux situés plus à gauche. Par contre, beaucoup d'entre eux peuvent déplacer les métaux situés plus à droite. En particulier, tous les métaux situés à gauche de l'hydrogène sont capables d'éliminer celui-ci des solutions d'acides et sont, par conséquent, solubles dans les acides. Par contre, les métaux situés à droite de l'hydrogène ne se dissolvent pas dans les acides dilués (à l'exception de l'acide nitrique, qui dissout presque tous les métaux par suite de l'action oxydante des ions NO_3^-).

2. Etudions le comportement des ions I^-, Br^- et Cl^- envers différents oxydants. Il a été indiqué plus haut qu'on peut oxyder les ions Br^- en Br_2 par action de Cl_2 libre, mais pas par celle des ions Fe^{+++}. Cela devient plus compréhensible si on prête attention à la position de Cl_2, Br_2 et Fe^{+++} dans le *Tableau* des potentiels d'oxydation. En effet, Br_2 est un réducteur plus faible que Cl_2, mais plus fort que Fe^{+++}. Par conséquent, la réaction

$$Cl_2 + 2Br^- = 2Cl^- + Br_2$$

correspond à la règle indiquée ci-dessus. Par contre, la réaction

$$2Fe^{+++} + 2Br^- = Br_2 + 2Fe^{++}$$

ne serait pas conforme à cette règle, car dans ce cas un oxydant et un réducteur plus forts (Br_2 et Fe^{++}) proviendraient d'un oxydant et d'un réducteur plus faibles (Fe^{+++} et Br^-). Par contre, la réaction inverse

$$2Fe^{++} + Br_2 = 2Fe^{+++} + 2Br^-$$

doit se produire aisément, ce qui est vérifié par l'expérience.

De la même façon, en utilisant le *Tableau* des potentiels normaux d'oxydation, on peut conclure que l'acide nitreux (dont le potentiel normal d'oxydation est plus élevé que celui de I_2, mais moins élevé que celui de Br_2) peut oxyder les ions I^-, mais n'oxyde pas les ions Br^-.

Contrairement à l'acide nitreux, l'ion permanganate en milieu acide ($E_0 = +1{,}51$ V) doit évidemment oxyder non seulement les ions I^- mais aussi les ions Br^- et Cl^-. Il est clair que Br_2 libre peut oxyder les ions I^- mais non les ions Cl^-, et que Cl_2 libre oxyde aussi bien les ions I^- que les ions Br^-.

3. On note souvent en analyse des cas où la solution étudiée contient non pas un mais plusieurs réducteurs (les ions Br^- et I^- par exemple) qui peuvent réagir avec les oxydants que l'on ajoute (une solution de Cl_2). La question se pose de savoir dans quel ordre ces réducteurs vont être oxydés.

En se servant du *Tableau*, il est facile de constater que les ions Br^- ne commencent à s'oxyder qu'après que les ions I^- ont été oxydés. En effet, si les ions Br^- s'oxydaient les premiers, il apparaîtrait dans la solution du Br_2 libre. Mais ce dernier, conformément à

sa position dans le *Tableau*, doit aussitôt oxyder les ions I^- en se réduisant en ions Br^-. Nous trouvons aussi que dans les cas où il y a dans la solution, à côté des ions Br^- et I^-, d'autres réducteurs plus forts (les ions S^{--}, SO_2^{--}, $S_2O_3^{--}$, etc.), l'oxydation des ions I^- ne peut commencer tant que les réducteurs en question ne sont pas pratiquement entièrement oxydés par l'oxydant utilisé. Ce fait doit être pris en considération dans la recherche des ions I^- et Br^-.

Ainsi, l'*action de tout oxydant est orientée en premier lieu vers le plus fort des réducteurs présents dans la solution. L'action de tout réducteur est orientée en premier lieu vers l'oxydant le plus fort.*

En d'autres termes, de tous les processus d'oxydo-réduction possibles dans des conditions données, celui qui se déroule initialement est le processus qui correspond à la plus grande différence de potentiel d'oxydation.

Donc, si on fait agir Fe métallique sur une solution de $SnCl_4$, il se produit la réaction

$$SnCl_4 + Fe = SnCl_2 + FeCl_2$$

et non pas la réduction des ions Sn^{++++} en étain métallique, car cette dernière correspond à une différence de potentiel moindre (0,43 V) que celle de la réaction de réduction en ions Sn^{++} (0,59 V).

4. Admettons enfin que nous dissolvons du fer métallique dans HNO_3 dilué et que nous voulons prévoir dans quel sens cette réaction se produira. Comment résoudre cette question en se servant du *Tableau 20*?

Dans ce cas il y a deux oxydants, à savoir les ions H^+ et les ions NO_3^-. Mais ces derniers se trouvent dans le *Tableau 20* plus bas que les ions H^+ et ont une activité oxydante plus élevée. Donc, suivant la règle énoncée plus haut, il faut prendre comme oxydant dans l'équation qui nous intéresse les ions NO_3^- et non pas les ions H^+.

La question se pose ensuite de savoir quel produit sera obtenu dans la réaction: $Fe(NO_3)_2$ ou $Fe(NO_3)_3$. Il est facile de comprendre que, bien que la réaction de formation de $Fe(NO_3)_2$ doive correspondre à une plus grande différence de potentiel (1,39 V) que dans le cas de $Fe(NO_3)_3$ (0,99 V), s'il y a un excès de HNO_3, c'est $Fe(NO_3)_3$ qu'on obtiendra. En effet, les ions Fe^{++} initialement formés seront ensuite oxydés en Fe^{+++} par action de l'acide nitrique en excès. L'équation de la réaction étudiée est donc:

$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

§ 63. Influence des concentrations et de la réaction du milieu

Les exemples étudiés au paragraphe précédent montrent que l'usage du *Tableau* des potentiels normaux d'oxydation permet de connaître le sens des processus d'oxydo-réduction, de choisir les

oxydants et les réducteurs qui conviennent le mieux et de résoudre beaucoup d'autres questions très importantes pour la chimie.

Toutefois, il ne faut pas oublier que les potentiels figurant dans ce *Tableau* sont des potentiels normaux, c'est-à-dire qu'ils se rapportent à des concentrations déterminées et qu'ils changent avec ces concentrations. Cela peut conduire à transformer le sens d'une réaction en son contraire.

Donnons-en un exemple. A en juger par les valeurs de E_0 pour les couples Sn^{++}/Sn (—0,14 V) et Pb^{++}/Pb (—0,13 V), l'étain métallique doit réduire les ions Pb^{++} selon l'équation

$$Pb^{++} + Sn \longrightarrow Pb + Sn^{++}$$

Mais si on réduit la concentration des ions Pb^{++} à 0,1 ion-g/l, le potentiel d'oxydation du système Pb^{++}/Pb, comme il est facile de le calculer à partir de l'équation de Nernst, s'abaisse à $\sim -0{,}16$ V et devient ainsi inférieur à celui du système Sn^{++}/Sn (—0,14 V). Aussi, pour les concentrations indiquées de Sn^{++} (1 ion-g/l) et de Pb^{++} (0,1 ion-g/l), le sens de la réaction change-t-il ; elle se produit en sens inverse :

$$Pb + Sn^{++} \longrightarrow Sn + Pb^{++}$$

Il est clair que le sens de la réaction étudiée qui varie avec une variation relativement faible de concentration d'un des ions est atteint par ce que la différence entre les potentiels normaux d'oxydation des deux systèmes est peu considérable (0,01 V). Mais si on prend la réaction

$$2Ag^+ + H_2 = 2H^+ + 2Ag$$

pour laquelle la différence est de 0,80 V, le changement de sens ne se produira que si une très forte diminution de la concentration des ions Ag^+ a lieu. Mais une telle diminution peut s'observer si la réaction donne un sel d'argent peu soluble ou un complexe d'argent peu dissocié. Supposons que nous faisons agir sur de l'argent métallique une solution 1 M d'acide iodhydrique. Comme le produit de solubilité de AgI est $\sim 1 \cdot 10^{-16}$ et la concentration des ions I^- dans la solution est égale à 1 ion-g/l, la concentration des ions Ag^+ ne peut dépasser $1 \cdot 10^{-16}$ ion-g/l. Pour cette concentration de $[Ag^+]$, le potentiel d'oxydation du couple Ag^+/Ag est :

$$E_{Ag^+/Ag} = 0{,}80 + 0{,}058 \log 10^{-16} = -0{,}13 \text{ V}$$

La valeur négative du potentiel d'oxydation du couple Ag^+/Ag indique que, dans les conditions considérées, la réaction écrite plus haut doit s'effectuer de droite à gauche. Ainsi, l'argent est capable de déplacer l'hydrogène des solutions d'acide iodhydrique (et sulfhydrique), bien qu'il soit, dans la série des tensions des métaux, à droite de l'hydrogène et ne puisse donc pas l'éliminer des solu-

tions d'autres acides. On peut donner beaucoup d'exemples semblables, illustrant l'influence de la formation de précipités (ou de complexes) sur le sens des processus d'oxydo-réduction.

Si les ions H^+ participent à une réaction d'oxydo-réduction, leur concentration agit très fortement sur la valeur du potentiel d'oxydation. Aussi des changements de leur concentration peuvent-ils également entraîner un changement de sens de la réaction. Ainsi, à en juger par les valeurs de E_0 pour les couples AsO_3^{---}/AsO_4^{---} (0,57 V) et $I_2/2I^-$ (0,54 V), les ions AsO_4^{---} doivent oxyder les ions I^- en I_2 selon l'équation

$$AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+ = AsO_3^{---} + I_2 + H_2O$$

Si les concentrations des ions AsO_3^{---} et AsO_4^{---} sont égales et que $[H^+] = 1$ (et davantage), c'est ce qui effectivement se produit.

Supposons maintenant que la réaction se déroule en présence d'un excès de $NaHCO_3$ dont les solutions ont un pH ≈ 8. La diminution de la concentration des ions H^+ jusqu'à $1 \cdot 10^{-8}$ ion-g/l qui en résulte n'a pas d'effet sur le potentiel du couple $I_2/2I^-$. Par contre, dans le cas du couple AsO_4^{---}/AsO_3^{---}, pour lequel le passage de la forme oxydée à la forme réduite se fait avec la participation des ions H^+, comme le montre l'équation

$$AsO_4^{---} + 2H^+ + 2e \rightleftarrows AsO_3^{---} + H_2O$$

le potentiel d'oxydation s'abaisse à la valeur *

$$E_{AsO_4^{---}/AsO_3^{---}} = 0,57 + \frac{0,058}{2} \log \frac{[AsO_4^{---}] \cdot [H^+]^2}{[AsO_3^{---}]} =$$

$$= 0,57 + \frac{0,058}{2} \log [10^{-8}]^2 = 0,11 \text{ V}$$

Comme $0,11 < 0,54$, la réaction se déroulera dans ces conditions en sens inverse, c'est-à-dire selon l'équation

$$AsO_3^{---} + I_2 + H_2O = AsO_4^{---} + 2H^+ + 2I^-$$

On voit par cet exemple que *si des ions* H^+ *sont consommés dans la réaction, celle-ci doit être effectuée en milieu acide. Par contre, si des ions* H^+ *se forment par suite de la réaction, il faut les fixer en ajoutant à la solution une base ou des sels analogues à* $NaHCO_3$. Etant donné que les concentrations des ions H^+ et OH^- sont liées par la relation

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}$$

la consommation d'ions OH^- dans la réaction équivaut à la formation d'ions H^+, et réciproquement, leur formation est équivalente à la consommation d'ions H^+.

* On pose les concentrations égales de AsO_4^{---} et AsO_3^{---}.

Si ni les ions H^+ ni les ions OH^- ne prennent part à une réaction, les changements de leur concentration n'ont aucune influence sur la marche de la réaction (au moins qu'il ne se produise des réactions secondaires telles que la précipitation de cations participant à la réaction sous forme d'hydroxydes).

On peut également parvenir à toutes ces conclusions en utilisant la loi d'action de masse.

Comme il a été indiqué p. 345, la fixation des ions H^+ a lieu dans les réactions d'oxydation produites par les anions des oxacides dont les atomes d'oxygène sont fixés par les ions hydrogène pour donner des molécules d'eau. Aussi l'acidité de la solution joue un rôle considérable dans ces réactions. Les expériences suivantes permettent de se convaincre qu'il en est bien ainsi.

1. Mélangeons dans un tube à essai des solutions de KI et de KNO_2. Bien que le potentiel normal d'oxydation de l'ion NO_2^- (0,98 V) soit plus élevé que celui de I_2 (0,54 V), les ions I^- ne sont pas oxydés en I_2. Mais il suffit d'ajouter à la solution un peu de H_2SO_4 ou de HCl pour qu'il se déclenche aussitôt une réaction impétueuse accompagnée d'un dégagement de NO et de la formation d'un précipité d'iode brun foncé:

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ = I_2 \downarrow + 2NO \uparrow + 2H_2O$$

De même, en milieu alcalin ou neutre (c'est-à-dire lorsque la concentration des ions H^+ est de $1 \cdot 10^{-7}$), les ions I^- ne réagissent pas avec la majorité des autres anions oxydants contenant de l'oxygène, par exemple CrO_4^{--}, IO_3^-, BrO_3^-, ClO_3^-, AsO_4^{---}. Mais si on acidifie la solution, les ions I^- sont oxydés en I_2.

2. Mélangeons des solutions de K_2CrO_4 et de Na_2S. Il ne se produit aucune modification. Mais si nous acidifions le mélange obtenu, nous avons la réaction

$$3S^{--} + 2CrO_4^{--} + 16H^+ = 3S \downarrow + 2Cr^{+++} + 8H_2O$$

De la même façon, d'autres anions réducteurs tels que Cl^-, Br^-, I^-, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, CNS^-, $C_2O_4^{--}$, AsO_3^{---} ne sont oxydés par les ions CrO_4^{--} qu'en milieu acide.

A la différence des ions CrO_4^{--}, NO_2^- et d'une série d'autres oxydants, l'ion MnO_4^- est capable d'oxyder non seulement en milieu acide mais en milieu alcalin (ou neutre). Mais les produits obtenus lors de la réduction de MnO_4^- diffèrent selon le milieu. On sait que, oxydé en milieu acide, l'ion MnO_4^- fixe 5 électrons et il est réduit en cation Mn^{++}. En milieu alcalin (ou neutre) cet anion ne fixe que 3 électrons et il est réduit en MnO_2, ou plus exactement en hydrate de cet oxyde, $MnO(OH)_2$ (acide manganeux) qui précipite en brun. De ce fait, l'activité oxydante du permanganate est différente selon que le milieu est acide ou alcalin, comme on le voit en comparant les

potentiels normaux d'oxydation des couples MnO_4^-/Mn^{++} ($E_0 = 1{,}51$ V) et MnO_4^-/MnO_2 ($E_0 = 0{,}54$ V).

On comprend pourquoi la réduction de l'ion MnO_4^- se déroule de façon différente en milieu acide et en milieu alcalin si on considère la réaction correspondant à la réduction de MnO_2 en cation Mn^{++} :

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{++} + 2H_2O$$

Cette équation montre qu'en milieu acide, la forme la plus stable est celle qui correspond au degré d'oxydation inférieur du manganèse : les ions Mn^{++}. S'il s'était d'abord formé MnO_2, celui-ci aurait dû être encore réduit à l'état de cation Mn^{++} sous l'action de la forte concentration des ions H^+. Par contre, en milieu alcalin ou neutre, l'équilibre se déplace dans le sens de la formation de $MnO(OH)_2$. Il n'est donc pas étonnant que ce dernier soit, dans ces conditions, le produit final de la réduction de l'ion MnO_4^-.

§ 64. Constantes d'équilibre des réactions d'oxydo-réduction

Il est évident que la possibilité de changer le sens des réactions d'oxydo-réduction vient de la réversibilité de ces réactions. On sait que les réactions réversibles conduisent à l'établissement d'un équilibre chimique. Si on connaît les potentiels normaux d'oxydation des deux systèmes d'oxydo-réduction, il est facile de calculer la constante de l'équilibre considéré.

Effectuons ce calcul pour la réaction

$$Sn^{++} + 2Fe^{+++} \rightleftarrows Sn^{++++} + 2Fe^{++}$$

Ecrivons l'expression des potentiels d'oxydation des couples Sn^{++++}/Sn^{++} et Fe^{+++}/Fe^{++} :

$$E_{Sn^{++++}/Sn^{++}} = 0{,}15 + \frac{0{,}058}{2} \log \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} \qquad (1)$$

$$E_{Fe^{+++}/Fe^{++}} = 0{,}77 + 0{,}058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} \qquad (2)$$

On voit d'après ces équations que, à mesure que les concentrations de Sn^{++++} et de Fe^{++} augmentent et que celles des ions Fe^{+++} et Sn^{++} diminuent par suite du déroulement de la réaction, le potentiel du premier couple qui était initialement le plus faible doit augmenter peu à peu, alors que celui du second doit diminuer. A la fin, les deux potentiels deviennent égaux.

Mais, comme on le sait, le transfert d'électrons n'est possible que si les potentiels sont différents et il cesse quand cette différence a disparu. Par conséquent, l'équilibre s'établit pour

$$E_{Sn^{++++}/Sn^{++}} = E_{Fe^{+++}/Fe^{++}}$$

Si on porte dans cette égalité les valeurs de $E_{Sn^{++++}/Sn^{++}}$ et de $E_{Fe^{+++}/Fe^{++}}$ obtenues dans les équations (1) et (2), on obtient :

$$0{,}15 + \frac{0{,}058}{2} \log \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]} = 0{,}77 + 0{,}058 \log \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$$

d'où

$$\frac{0,058}{2}\log\frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]}-0,058\log\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}=0,77-0,15 \qquad (3)$$

Transformons le deuxième terme du membre gauche de cette équation de la façon suivante :

$$0,058\log\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}=\frac{0,058}{2}2\log\frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}=\frac{0,058}{2}\log\frac{[Fe^{+++}]^2}{[Fe^{++}]^2}$$

On peut maintenant mettre en facteur le coefficient $\frac{0,058}{2}$ dans l'équation (3) :

$$\frac{0,058}{2}\left(\log\frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{++}]}-\log\frac{[Fe^{+++}]^2}{[Fe^{++}]^2}\right)=0,77-0,15$$

d'où

$$\log\frac{[Sn^{++++}]\cdot[Fe^{++}]^2}{[Sn^{++}]\cdot[Fe^{+++}]^2}=\frac{(0,77-0,15)\cdot 2}{0,058}$$

Comme l'expression qui se trouve sous le signe log représente la valeur de la constante d'équilibre de la réaction considérée, on peut écrire :

$$\log K=\frac{(0,77-0,15)\cdot 2}{0,058}\approx 21$$

d'où

$$K\approx 1\cdot 10^{21}$$

Le résultat obtenu montre qu'à l'état d'équilibre, le produit des concentrations des Sn^{++++} et Fe^{++} est $\sim 1\cdot 10^{21}$ fois plus grand que celui des concentrations des ions Sn^{++} et Fe^{+++} qui n'ont pas été transformés. Cela signifie que la réaction va effectivement dans le sens de la formation des ions Sn^{++++} et Fe^{++} à partir des ions Sn^{++} et Fe^{+++} et qu'elle se produit pratiquement jusqu'au bout.

Sous sa forme générale, la relation entre la constante d'équilibre de la réaction et les potentiels normaux d'oxydation correspondants peut être représentée (à 18°) par l'équation

$$\log K=\frac{(E_0'-E_0'')\cdot n}{0,058} \qquad (4)$$

où E_0' et E_0'' sont les potentiels normaux d'oxydation des couples correspondant à l'oxydant (E_0') et au réducteur (E_0'').

Si $E_0'>E_0''$, $\log K>0$ et $K>1$. Cela signifie qu'à l'équilibre le produit des concentrations des corps qui se forment dans la réaction est supérieur au produit des concentrations des corps réagissants qui n'ont pas été transformés. En d'autres termes, la réaction se déroule effectivement dans le sens voulu et, si la différence $E_0'-E_0''$ est importante, elle s'effectue pratiquement jusqu'au bout. Si, au contraire, $E_0'<E_0''$ (c'est-à-dire si l'oxydant que nous faisons agir est moins actif que celui que nous voulons obtenir comme produit de la réaction), alors, pour une différence de potentiel assez grande, la valeur de K est très faible. Cela signifie que l'équilibre est fortement déplacé à gauche, c'est-à-dire que la réaction inverse se produit pratiquement à fond.

Ainsi, l'équation (4) confirme la justesse de la règle selon laquelle la réaction doit aller dans le sens de la formation d'un oxydant et d'un réducteur plus faibles que ceux dont on est parti, et non inversement *.

* Si, naturellement, le sens de la réaction n'est pas inversé en fonction de concentration.

Si la différence de potentiel d'oxydation des deux couples est insignifiante, la valeur de la constante d'équilibre doit être voisine de l'unité. La réaction correspondante ne sera pas complète si nous ne créons pas les conditions favorisant le déplacement de l'équilibre dans la direction nécessaire. Par exemple, la constante d'équilibre de la réaction

$$AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+ \rightleftarrows AsO_3^{---} + I_2 + H_2O$$

(pour une différence de potentiel d'oxydation de 0,03 V) n'est que de ~ 10. Pour obtenir une transformation pratiquement complète des substances sur lesquelles on opère, il faut donc augmenter la concentration des ions H^+ en ajoutant de HCl concentré à la solution. Le déplacement de l'équilibre peut être aussi obtenu en augmentant la concentration des ions I^- dans la solution ; on le voit d'après l'équation

$$K = \frac{[AsO_3^{---}] \cdot [I_2]}{[AsO_4^{---}] \cdot [I^-]^2 \cdot [H^+]^2} \approx 10$$

Il faut noter que le *Tableau* des potentiels d'oxydation donne la possibilité de juger de la valeur de la constante d'équilibre, mais *ne donne aucune indication sur la vitesse à laquelle cet équilibre est atteint.*

L'expérience montre qu'une différence de potentiel plus grande ne correspond pas toujours à une vitesse de réaction plus élevée, mais parfois à une vitesse plus petite. La réaction d'oxydation de l'hydrogène par l'oxygène, caractérisée par une différence de potentiel de 1,23 V, se déroule à la température ambiante (à laquelle se rapportent les données du *Tableau 20*) à une vitesse incommensurablement faible. Par contre, l'oxydation des ions Fe^{++} en Fe^{+++} par l'oxygène va beaucoup plus vite. bien que, dans ce cas, la différence de potentiel soit plus faible (0,46 V).

Il existe différents procédés d'accélérer les réactions lentes. Parmi ces procédés, il y a lieu de noter d'abord l'élévation de la température qui accélère la vitesse de réaction de 2 à 3 fois en moyenne chaque fois que la température augmente de 10°. Ainsi, quand la température s'élève en progression arithmétique, la vitesse des réactions augmente en progression géométrique.

Un autre facteur agissant sur la vitesse des réactions est la concentration des corps réagissants. Comme il a été indiqué (v. § 9), en vertu de la loi d'action de masse, la vitesse de réaction en milieu homogène est directement proportionnelle au produit des concentrations des corps réagissants qui doivent être prises à des puissances correspondant aux coefficients stœchiométriques. Ainsi, la vitesse de la réaction

$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$$

doit être, en vertu de la loi d'action de masse :

$$v = K[I^-]^2 \cdot [H_2O_2] \cdot [H^+]^2$$

Si on considère que

$$[I^-] = [H_2O_2] = [H^+] = c$$

on obtient :

$$v = K \cdot c^5$$

L'expérience montre cependant que la vitesse de la réaction considérée est proportionnelle non pas à la cinquième puissance de la concentration comme il découle de la loi d'action de masse, mais à son carré, c'est-à-dire que $v = Kc^2$.

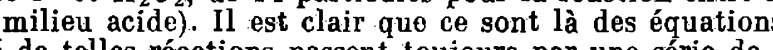
De tels écarts à la loi d'action de masse s'observent pour beaucoup d'autres processus d'oxydo-réduction. La cause de ces écarts réside dans la complexité du déroulement des réactions d'oxydo-réduction qui passent en général par une série de stades intermédiaires, en sorte que leurs équations ne reflètent pas la marche réelle du processus, mais n'expriment que le résultat global. La vitesse

de telles réactions complexes dépend de celles de leurs différents stades et ne peut donc pas être prévue à partir de l'équation globale de la réaction.

Que beaucoup de processus d'oxydo-réduction doivent passer par une série de stades intermédiaires, cela découle des considérations suivantes. Il est clair qu'en solution, les réactions chimiques se produisent au cours des chocs réactionnels des ions et des molécules réagissants. La probabilité de leurs collisions dépend, toutes les autres conditions étant égales, du nombre d'ions (ou de molécules) entre lesquels s'effectue la réaction considérée. Dans les réactions dites trimoléculaires qui exigent la rencontre simultanée de trois particules en un point donné de l'espace et, de surcroît, dans des proportions correspondant à l'équation de la réaction, par exemple:

$$Sn^{++} + 2Fe^{+++} = Sn^{++++} + 2Fe^{++}$$

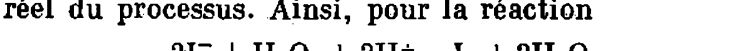
la probabilité de telles collisions sera évidemment beaucoup moins grande que dans les réactions bimoléculaires qui n'exigent la rencontre que de deux molécules, par exemple:



$$Ce^{++++} + Fe^{++} = Ce^{+++} + Fe^{+++}$$

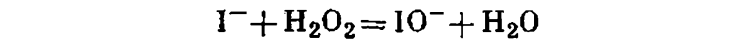
Quant aux réactions qui exigent la collision simultanée de quatre ou de cinq molécules (ou davantage), il est si peu probable qu'elles peuvent se produire qu'on les considère comme pratiquement impossibles. Or, la plupart des réactions d'oxydo-réduction s'expriment par des équations aux coefficients élevés et semblent donc exiger la rencontre en un point donné de l'espace d'un grand nombre de particules (par exemple, de 5 particules dans le cas de la réaction entre I^- et H_2O_2, de 14 particules pour la réaction entre les ions Fe^{++} et MnO_4^- en milieu acide). Il est clair que ce sont là des équations globales et qu'en réalité de telles réactions passent toujours par une série de stades intermédiaires, dont chacun représente une réaction bi ou trimoléculaire.

On est loin de savoir toujours quels sont ces stades intermédiaires. Dans certains cas, on a pu établir quelques-uns d'entre eux et connaître par là le déroulement réel du processus. Ainsi, pour la réaction

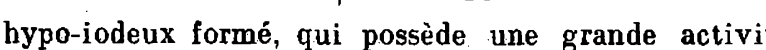


$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ = I_2 + 2H_2O \qquad (4)$$

il a été prouvé expérimentalement que l'un des stades intermédiaires est la formation de l'acide hypo-iodeux HIO, selon les équations

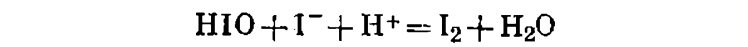


$$I^- + H_2O_2 = IO^- + H_2O \qquad (5)$$



$$IO^- + H^+ = HIO \qquad (6)$$

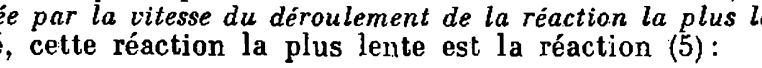
L'acide hypo-iodeux formé, qui possède une grande activité oxydante, oxyde les ions I^- selon l'équation



$$HIO + I^- + H^+ = I_2 + H_2O \qquad (7)$$

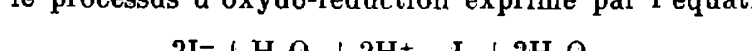
Si nous additionnons membre à membre les équations (5), (6) et (7), nous obtenons l'équation globale de la réaction (4).

Si la réaction passe par une série de stades intermédiaires, *sa vitesse doit être déterminée par la vitesse du déroulement de la réaction la plus lente.* Dans le cas considéré, cette réaction la plus lente est la réaction (5):



$$I^- + H_2O_2 = IO^- + H_2O$$

Comme c'est une réaction bimoléculaire, sa vitesse et, par conséquent, celle de tout le processus d'oxydo-réduction exprimé par l'équation globale



$$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ = I_2 + 2H_2O$$

doit être proportionnelle au carré de la concentration, ce qui est confirmé par l'expérience.

La réaction étudiée manifeste nettement une particularité intéressante qui s'observe souvent et qui a une grande importance: alors que le résultat de la réaction globale se réduit à l'oxydation des ions I^- en I_2, c'est-à-dire à l'élévation de la valence de l'iode de —1 à 0, cette valence augmente, aux premiers stades du processus [voir les équations (5) et (6)], de —1 à +1 (dans l'ion IO^- et dans HIO). Ainsi, il se forme à titre de produit intermédiaire un composé de l'iode (HIO) plus oxydé que celui qui correspond à l'état final du système (I_2). Comme ce composé intermédiaire plus oxydé est un oxydant très énergique, il oxyde le réducteur (l'ion I^-) qui n'a pas encore participé à la réaction et se réduit à l'état de I_2 libre. On a établi dans de nombreux cas ce même déroulement des processus d'oxydo-réduction avec formation de composés intermédiaires instables, plus oxydés (généralement appelés *oxydes primaires*).

Ainsi, lors de la réaction entre les ions Fe^{++} et MnO_4^- en milieu acide, il se forme apparemment au premier moment un composé intermédiaire extrêmement instable du fer pentavalent (oxyde primaire). On peut schématiquement représenter ainsi cette réaction

$$5Fe^{++} + 3Mn^{+VII} = 3Mn^{++} + 5Fe^{+V}$$

L'oxyde primaire obtenu est doué d'une activité oxydante élevée et réagit aussitôt avec les ions Fe^{++} qui ne sont pas encore entrés en réaction, pour les oxyder en Fe^{+++}, selon le schéma

$$Fe^{+V} + 2Fe^{++} = 3Fe^{+++}$$

Par suite de ces réactions, tous les ions Fe^{++} sont oxydés en ions Fe^{+++}.

La formation des oxydes primaires dans les réactions d'oxydo-réduction fait comprendre le phénomène d'*oxydation conjuguée* qui consiste en ce qu'une réaction d'oxydo-réduction peut induire une autre réaction d'oxydo-réduction qui ne se produirait pas d'elle-même dans des conditions données. Par exemple, si on ajoute à froid une solution diluée de $KMnO_4$ à une solution diluée d'un sel de fer (II) contenant de l'acide chlorhydrique ou des chlorures, le permanganate oxyde non seulement les ions Fe^{++} en Fe^{+++}, mais encore les ions Cl^- en Cl_2. Or, en l'absence de Fe^{++}, le permanganate n'oxyde pas les ions Cl^- dans des conditions données. Ainsi, la réaction

$$5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O$$

induit-elle la réaction conjuguée :

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5Cl_2 + 2Mn^{++} + 8H_2O$$

La cause en est que, comme nous l'avons vu, il se forme dans la réaction entre Fe^{++} et le permanganate un oxyde primaire qui, outre les ions Fe^{++}, oxyde les ions Cl^- :

$$Fe^{+V} + 2Cl^- = Fe^{+++} + Cl_2$$

La théorie de la formation des oxydes primaires dans les réactions d'oxydo-réduction a été formulée par l'éminent chimiste russe A. Bach. L'étude détaillée des réactions conjuguées d'oxydo-réduction a été faite par le professeur N. Chilov (1901-1904).

La présence de stades intermédiaires dans les réactions d'oxydo-réduction explique leur accélération catalytique sous l'action de certaines substances (ions) en milieu homogène. On appelle *catalyseur une substance qui modifie la vitesse d'une réaction sans être dépensée dans cette réaction.* Dans la majorité des cas, on a affaire à des catalyseurs positifs qui accélèrent la marche des réactions, mais on connaît aussi des catalyseurs négatifs qui les ralentissent. Le fait que le catalyseur n'est pas dépensé dans la réaction ne signifie pas qu'il n'y prend pas part. En général, le catalyseur participe aux stades intermédiaires de la

réaction. S'il n'est pas consommé dans cette réaction, cela indique que, épuisé à l'un de ses stades, il a été régénéré aux stades ultérieurs. Ainsi, en présence d'un catalyseur, une réaction passe par tout autres stades intermédiaires qu'en son absence. Si la vitesse de la réaction est plus élevée à ces stades, la réaction s'accélère.

Examinons la réaction entre le permanganate et l'acide oxalique étudiée par N. Chilov. Cette réaction a une grande importance en analyse quantitative:

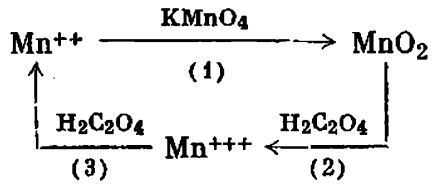
$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

ou

$$5C_2O_4^{--} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{++} + 8H_2O$$

L'expérience montre que si on ajoute goutte à goutte à une solution de $H_2C_2O_4$ chauffée à 70-80° une solution de $KMnO_4$, les premières gouttes se décolorent lentement (c'est-à-dire que les ions MnO_4^- sont réduits en ions Mn^{++}). Mais si on ajoute à la solution un peu de $MnSO_4$, la décoloration du permanganate est pratiquement instantanée. $MnSO_4$ n'est pas dépensé dans la réaction; il ne fait qu'accélérer catalytiquement cette réaction.

D'après les recherches de N. Chilov, la cause de l'action catalytique des ions Mn^{++} dans cette réaction est la suivante. Les ions Mn^{++} ajoutés sont oxydés par le permanganate en dioxyde de manganèse MnO_2. Au fur et à mesure de sa formation, celui-ci est aussitôt dépensé pour l'oxydation de $H_2C_2O_4$. Cette oxydation se déroule apparemment en deux stades: MnO_2 est d'abord réduit en ion Mn^{+++} et ce dernier, réagissant avec une nouvelle quantité de $H_2C_2O_4$, est réduit en Mn^{++} qui est ainsi régénéré dans la réaction. On peut représenter ce processus par le schéma ci-après:



Les stades de la réaction indiqués sur le schéma peuvent être représentés par les équations suivantes:

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4 \quad (8)$$

$$2MnO_2 + H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2CO_2 \quad (9)$$

$$Mn_2(SO_4)_3 + H_2C_2O_4 = 2MnSO_4 + H_2SO_4 + 2CO_2 \quad (10)$$

Si on multiplie l'équation (8) par 2 et les équations (9) et (10) par 5 et qu'on additionne membre à membre ces trois équations, on obtient l'équation générale indiquée plus haut. Cela montre que $MnSO_4$ que nous avons ajouté est entièrement régénéré dans la réaction.

Si on tient compte de la probabilité extrêmement petite que se produisent des réactions dans lesquelles le nombre total de particules réagissantes dépasse 3 dans l'équation de la réaction, il faut penser que chacune des réactions intermédiaires étudiées ci-dessus doit elle aussi passer par des stades intermédiaires. Mais nous ne savons pas encore quels sont ces stades.

L'équation de la réaction

$$5C_2O_4^{--} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{++} + 8H_2O$$

montre que son déroulement s'accompagne de l'accumulation d'ions Mn^{++} qui accélèrent catalytiquement la réaction. De telles réactions sont dites *autocatalytiques*. Il est évident que la vitesse de ces réactions, faible au premier moment, deviendra très élevée dès qu'une certaine quantité de Mn^{++} se sera formée, et qu'elle ne se ralentira qu'à la fin, quand la concentration des ions $C_2O_4^{--}$ aura fortement diminué.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

1. Par quoi se manifestent les différences de force des oxydants et des réducteurs?

2. Par quoi les conditions du déroulement des réactions d'oxydo-réduction diffèrent-elles selon qu'elles se produisent dans une pile galvanique ou en dehors?

3. Quels processus chimiques se produisent-ils lors du fonctionnement de toute pile galvanique à son électrode positive et négative?

4. Comment est faite une électrode normale à hydrogène?

5. Qu'est-ce que les potentiels normaux d'oxydation? Comment les détermine-t-on et comment peut-on estimer, d'après leur valeur, la force des oxydants et des réducteurs?

6. Le potentiel normal d'oxydation du couple Mn^{++}/Mn est égal à —1,10 V. Quels processus se produisent dans une pile galvanique constituée de ce couple et d'une électrode normale à hydrogène? Etablir l'équation générale de la réaction.

7. Faire le même exercice pour une pile formée du couple Sb^{+++}/Sb (*Appendice VIII*, p. 581) et d'une électrode normale à hydrogène.

8. Quel est le potentiel d'oxydation du couple Mn^{++}/Mn pour des concentrations de l'ion Mn^{++} égales à a) 2 ion-g/l; b) 0,005 ion-g/l?

Réponse: a) $E = -1{,}091$ V; b) $E = -1{,}167$ V.

9. Une pile composée d'une électrode normale à hydrogène et du système Ni^{++}/Ni avec une concentration des ions Ni^{++} égale à 0,01 ion-g/l a une f.é.m. de 0,288 V, l'électrode de nickel jouant le rôle de pôle négatif. Déterminer le potentiel normal d'oxydation du couple Ni^{++}/Ni.

Réponse: $E_0 = -0{,}230$ V.

10. Quels sont les potentiels d'oxydation: a) du couple Sn^{++++}/Sn^{++} pour $[Sn^{++++}] = 0{,}001$ ion-g/l et $[Sn^{++}] = 0{,}1$ ion-g/l? b) du système MnO_4^-/Mn^{++} pour les mêmes concentrations de la forme oxydée et de la forme réduite et à pH = 5?

Réponse: a) 0,092 V; b) 1,046 V.

11. Quelle est la f.é.m. d'une pile galvanique composée des couples Sn^{++++}/Sn^{++} et Fe^{+++}/Fe^{++} si les concentrations des ions Sn^{++++} et Fe^{++} sont égales à 0,01 ion-g/l et les concentrations de Sn^{++} et Fe^{+++} à 1 ion-g/l?

Réponse: 0,794 V.

12. Le plomb métallique peut-il déplacer le cuivre des solutions de ses sels? Peut-on chasser le fer d'une solution de $FeSO_4$ par action du cuivre métallique?

13. Lesquels parmi les métaux suivants sont capables de déplacer l'hydrogène des acides: Sn, Cu, Al, Hg?

14. Peut-on oxyder par action de $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide: a) Fe^{++} en Fe^{+++}; b) AsO_3^{---} en AsO_4^{---}; c) Mn^{++} en MnO_4^-; d) SO_3^{--} en SO_4^{--}; e) SO_4^{--} en $S_2O_8^{--}$?

15. Peut-on réduire par action des ions Sn^{++}: a) Br_2 en Br^-; b) Fe^{+++} en fer métallique; c) Fe^{+++} en Fe^{++}?

16. Que se produira-t-il si on fait agir: a) le fer métallique sur une solution acidifiée contenant des ions Cu^{++} et Cd^{++}; b) l'aluminium métallique sur une solution acidifiée de $Fe_2(SO_4)_3$?

17. Pourquoi obtient-on des sels de fer (II) par action de HCl ou de H_2SO_4 sur le fer métallique et des sels de fer (III) par action de HNO_3?

18. On fait agir H_2S sur une solution acide contenant les ions MnO_4^-, $Cr_2O_7^{--}$ et Fe^{+++}. Quels processus se produisent-ils et dans quel ordre?

19. A une solution de $AgNO_3$ qui est un des liquides électrodes d'une pile galvanique composée du couple Ag^+/Ag et d'une électrode normale à hydrogène, on ajoute une quantité équivalente de HCl. Cela entraîne-t-il un changement de sens du courant dans la pile?

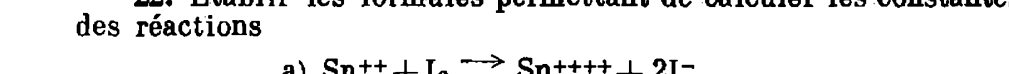
Réponse: Non.

20. A une solution 0,1 M de $AgNO_3$ qui est un des liquides électrodes de la pile décrite dans le problème 19, on ajoute la quantité de KCN solide nécessaire pour que la concentration des ions CN^- dans la solution soit égale à 1 ion-g/l. En se servant de K_{inst} du complexe $[Ag(CN)_2]^-$ (*Appendice V*, p. 578), calculer si le sens du courant dans le circuit sera inversé.

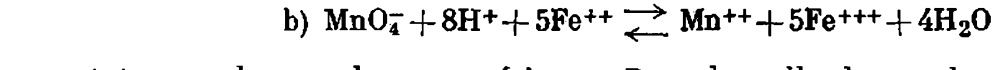
Réponse: Oui.

21. En se servant du *Tableau* des potentiels normaux d'oxydation, indiquer si le dioxyde de manganèse MnO_2 peut réduire l'acide chlorhydrique en chlore. Pourquoi, si on fait agir HCl concentré sur MnO_2, l'obtention de Cl_2 est-elle possible par cette réaction? Comment l'accroissement de la concentration de HCl influe sur les valeurs des potentiels d'oxydation des deux couples participant à la réaction?

22. Etablir les formules permettant de calculer les constantes d'équilibre des réactions



$$\text{a)}\ Sn^{++} + I_2 \rightleftarrows Sn^{++++} + 2I^-$$



$$\text{b)}\ MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{++} \rightleftarrows Mn^{++} + 5Fe^{+++} + 4H_2O$$

et trouver leurs valeurs numériques. Dans laquelle de ces deux réactions la transformation des corps réagissants est-elle la plus complète?

Réponse: a) $\log K = 13{,}45$; $K = 2{,}8 \cdot 10^{13}$; b) $\log K = 63{,}8$; $K = 6{,}3 \times \times 10^{63}$.

23. Dans quels cas le pH du milieu influe-t-il sur le sens des réactions d'oxydo-réduction? Donner des exemples.

24. Dans quels cas un milieu acide est-il nécessaire pour le déroulement de processus d'oxydo-réduction? Même question pour le milieu alcalin.

RÉACTIONS ET ANALYSE DES CATIONS DU QUATRIÈME GROUPE

§ 65. Caractéristiques générales

Le quatrième groupe analytique comprend les cations Ag^+, Pb^{++}, Hg_2^{++}, Hg^{++}, Cu^{++}, Cd^{++} et Bi^{+++}.

Les sulfures qu'ils forment ont des produits de solubilité beaucoup plus faibles que ceux des sulfures des cations du troisième groupe. Ces produits de solubilité sont si faibles qu'ils sont fortement dépassés non seulement quand on fait agir $(NH_4)_2S$, mais aussi lors de l'action du sulfure d'hydrogène dans la solution duquel la concentration des ions S^{--} est beaucoup plus faible. Le produit de solubilité est ainsi dépassé même dans le cas où il y a dans la solution un acide quelconque, dont les ions hydrogène s'opposent fortement à la dissociation déjà insignifiante de H_2S. Comme la concentration des ions S^{--} est liée à celle des ions H^+ par l'équation (§ 39):

$$[H^+]^2 \cdot [S^{--}] = 6{,}8 \cdot 10^{-24}$$

la formation du précipité de sulfures des cations du IVème groupe est possible même pour des concentrations relativement élevées des ions H^+.

Par conséquent, *à la différence des cations du troisième groupe, ceux du quatrième groupe précipitent non seulement par* $(NH_4)_2S$,

mais aussi par H_2S, *et ceci tant à partir de solutions alcalines ou neutres qu'à partir de solutions acidifiées des sels correspondants.*

Pour que la précipitation soit complète, le pH de la solution ne doit pas être inférieur à 0,5, ce qui correspond à une concentration des ions H^+ égale à 0,3 ion-g/l (§ 39). Pour la même raison, les sulfures des cations du IVème groupe ne sont pas solubles dans les acides dilués, sauf HNO_3 chaud (différence avec le IIIème groupe). Tous ces faits importants pour l'analyse sont examinés en détail aux §§ 39 et 40.

Le réactif général des cations du IVème groupe est H_2S *en solution acide* *.

Le IVème groupe est subdivisé en deux sous-groupes suivant la solubilité des chlorures des cations:

a) le *premier sous-groupe* (celui de l'*argent*) comprend les ions Ag^+, Pb^{++} et Hg_2^{++} dont les chlorures sont peu solubles et précipitent par HCl;

b) le *deuxième sous-groupe* (celui du *cuivre*) comprend les cations Cu^{++}, Hg^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++} dont les chlorures sont peu solubles dans l'eau et ne précipitent pas par HCl.

Les métaux qui constituent les cations du quatrième groupe analytique sont situés dans la deuxième moitié des 4e, 5e et 6e grandes périodes des groupes I (Cu et Ag), II (Cd et Hg), IV (Pb) et V (Bi) du système périodique de Mendéléev. Les cations de ces groupes ont soit des couches externes saturées de 18 électrons, soit des couches contenant 18 + 2 électrons en deux couches externes. Le cation Cu^{++} fait exception: il a une couche externe incomplète (v. *Tableau 3*, p. 34).

Il y a une relation directe entre la structure des couches électroniques externes des cations et les propriétés des sulfures qu'ils forment. En effet, on sait que les cations possédant une couche externe multiélectronique sont de forts polariseurs, en même temps qu'ils se polarisent facilement eux-mêmes. Cela se manifeste le plus nettement pour les cations ayant des structures électroniques 18 et 18 + 2.

Lors de l'interaction de tels cations avec les ions S^{--} facilement déformables, il se produit une forte polarisation des deux ions et il en résulte une déformation considérable de leurs couches électroniques externes.

Le résultat en est que la liaison entre les atomes (ou les ions) se rapproche du type liaison covalente. Par conséquent, tous les cations qui possèdent une couche externe comprenant 18 ou 18 + 2 électrons forment des sulfures aux produits de solubilité très faibles et appartiennent donc aux IVème et Vème groupes analytiques.

Par contre, les cations possédant une couche externe saturée de 2 et 8 électrons sont de faibles polariseurs et ne se polarisent presque pas eux-mêmes. Lors de leur interaction avec S^{--}, il ne se produit pas de déformation notable des couches électroniques. Ces cations ne donnent pas en général de sulfures peu

* Le sulfure d'hydrogène en milieu acide précipite, avec les cations du quatrième groupe analytique, les ions du cinquième groupe analytique (§ 75).

solubles dans l'eau et ils appartiennent aux Ier et IIème groupes analytiques. Il s'y rattache aussi ceux des cations du III ème groupe qui, comme Al^{+++}, précipitent à l'état d'hydroxydes par le sulfure d'ammonium.

Les cations qui ont une structure électronique de transition, c'est-à-dire qui possèdent une couche externe incomplète à 18 électrons occupent une position intermédiaire. Tout en étant des polariseurs relativement forts, ils se polarisent notablement eux-mêmes et donnent donc des sulfures peu solubles par interaction avec les ions S^{--}. Mais ces derniers ont des solubilités différentes selon la position des éléments correspondants dans le système périodique. Les cations des éléments de la deuxième et de la troisième triade, Ru^{+++}, Rh^{+++}, Pd^{++}, Os^{++++}, Ir^{++++}, Pt^{++++}, appartiennent aux IVème et Vème groupes analytiques, de même que les cations de structure électronique 18 et 18 + 2. La cause en est que la présence des couches profondes de 18 et 32 électrons renforce leur pouvoir polarisant et leur polarisabilité ; mais le renforcement des interactions

Tableau 21

Structures électroniques des cations et les groupes analytiques

Structure électronique	Cations	Groupes analytiques
Couche externe complète à 2 et à 8 électrons	Li^{+}, K^{+}, Na^{+}, Rb^{+}, Cs^{+}, Fr^{+}, (Mg^{++}), Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Ra^{++}	Ier et IIème
	Be^{++}, Mg^{++}, Al^{+++}, Sc^{+++}, Y^{+++}, La^{+++}, ions lanthanides M^{+++}, Ac^{+++}, ions actinides M^{+++}, M^{++++}, Ti^{+++}, Zr^{++++}, Hf^{+++}, Nb^{V}, Ta^{V}, (Cr^{+++})	IIIème [sous-groupe A précipité par $(NH_4)_2S$ à l'éta d'hydroxydes]
Couche externe incomplète à 18 électrons	V^{IV}, Cr^{+++}, Mn^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}, (Zn^{++}, In^{+++}, Ga^{+++})	IIIème [sous-groupe B précipité par $(NH_4)_2S$ à l'état de sulfures]
	Cu^{++}, Ru^{+++}, Rh^{+++}, Pd^{++}, Os^{IV}, Ir^{IV}, Pt^{IV}	IVème et Vème
Couche externe complète à 18 électrons	Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}, Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}, Ga^{+++}, In^{+++}, Ge^{IV}, Sn^{IV}, Sb^{V}, As^{V}	
Structure électronique externe 18 + 2	Tl^{+}, Sn^{++}, Pb^{++}, As^{III}, Sb^{III}, Bi^{+++}	IVème et Vème

de polarisation lors de la combinaison de ces cations aux ions S^{--} entraîne la diminution de la solubilité des sulfures correspondants.

Les cations des éléments de la première triade du système périodique, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, et le cation Mn^{++} qui se rapproche de cette triade, ne possèdent pas de couches profondes de 18 ou de 32 électrons; leur pouvoir polarisant et leur polarisabilité sont relativement faibles. De ce fait, leurs sulfures, bien que peu solubles dans l'eau, ont cependant un produit de solubilité plus élevé que celui des cations des IVème et Vème groupes et appartiennent donc au IIIème groupe analytique.

Tout ce qui a été dit ci-dessus sur le rôle de la structure électronique externe des cations est illustré par les données du *Tableau 21*.

L'argent qui fournit un seul oxyde capable de donner des sels se trouve toujours en solution sous forme de cation monovalent Ag^{+}. De même, le plomb, le cadmium et le bismuth ne forment en solution qu'un seul cation ayant une importance pratique, respectivement Pb^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}. Par contre, le mercure et le cuivre donnent deux séries d'ions: Hg_2^{++} et Cu^{+} dans les sels mercureux et cuivreux et Hg^{++} et Cu^{++} dans les sels mercuriques et cuivriques.

Le cation Hg_2^{++} qui fournit un chlorure peu soluble, Hg_2Cl_2, appartient au premier sous-groupe du IVème groupe. Le cation Hg^{++} occupe par ses propriétés une position intermédiaire entre le IVème et le Vème groupe et peut être rattaché soit à l'un, soit à l'autre selon la méthode de séparation de ces groupes. Suivant le procédé de séparation adopté dans cet ouvrage, le cation Hg^{++} est placé au cours de l'analyse dans le deuxième sous-groupe du Vème groupe.

Le cation Cu^{+} qui est très instable et d'une importance beaucoup moindre que Cu^{++} n'est pas étudié dans cet ouvrage. De même que dans le IIIème groupe, les hydroxydes des cations étudiés (à l'exception de l'oxyde d'argent) sont des bases très faibles, leurs sels sont donc fortement hydrolysés et ont une réaction acide en solution.

La majorité des cations du IVème groupe possèdent une capacité très caractéristique de former des complexes avec l'ammoniaque, les cyanures et d'autres substances. Seuls Pb^{++} et Bi^{+++} ne forment pas de complexes amminés.

§ 66. Action des réactifs généraux

Etudions l'action du réactif général (H_2S) ainsi que celle du réactif qui précipite le premier sous-groupe (HCl).

1. *Action de* H_2S. Au laboratoire, on obtient en général le sulfure d'hydrogène en traitant le sulfure de fer (II) par l'acide chlorhydrique:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S \uparrow$$

Puisque pour cette réaction le chauffage n'est pas nécessaire, on l'effectue généralement dans l'appareil de Kipp (fig. 36, *1*). Il

ne faut pas oublier que H_2S qui se dégage peut entraîner des gouttelettes de liqueur contenant le chlorure ferreux $FeCl_2$ formé dans la réaction. Pour éviter que la solution à analyser ne soit souillée par ce sel, on purifie préalablement le gaz en le faisant barboter dans l'eau du flacon laveur *2*.

Le flacon laveur est muni d'un tuyau de caoutchouc dans lequel il faut mettre un tube de verre soigneusement lavé; ce tube est plongé dans le récipient *3* qui contient la solution à analyser.

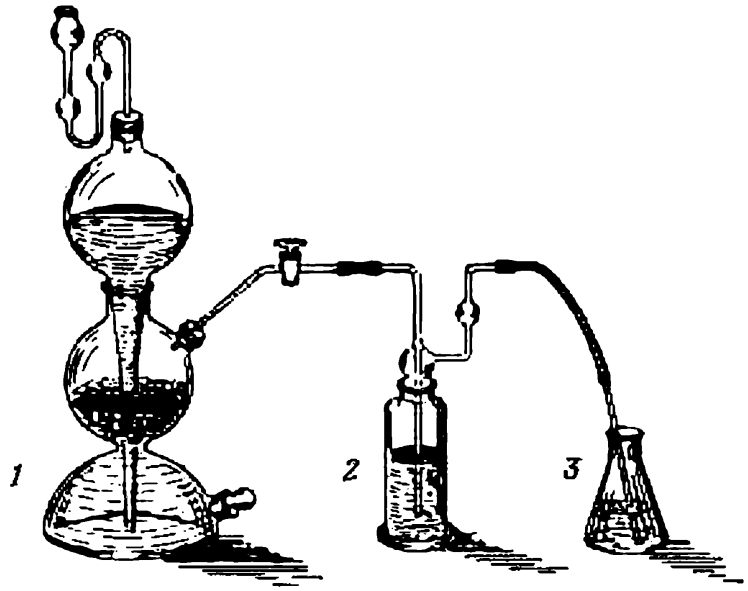


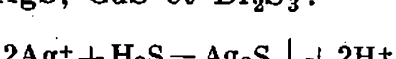
Fig. 36. Précipitation par H_2S:
1—appareil de Kipp; *2*—flacon laveur; *3*—erlenmeyer contenant la solution à analyser

Toutes les opérations sur les sulfures et H_2S *doivent être obligatoirement effectuées dans une sorbonne spéciale à tirage forcé.* La non-observation de cette règle peut provoquer de très graves intoxications.

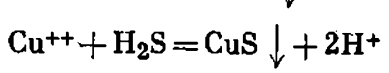
Quand on effectue une précipitation par le sulfure d'hydrogène, il ne faut pas oublier que seule la portion de ce gaz qui est parvenue à se dissoudre dans l'eau exerce une action active. Aussi le courant de H_2S doit-il être assez lent pour qu'on puisse facilement compter les bulles qui se dégagent dans le flacon laveur *2*. Dans le cas contraire, la plus grande partie du sulfure d'hydrogène traverserait la solution inutilement et empoisonnerait l'atmosphère. *Quand on a fini de se servir de l'appareil à sulfure d'hydrogène on doit fermer son robinet*!

Etudier expérimentalement l'action de H_2S sur les cations du quatrième groupe en tenant compte de toutes les indications qui viennent d'être données.

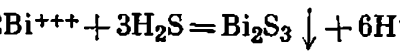
Par action de H_2S sur les solutions de sels d'argent, de plomb, de mercure, de cuivre et de bismuth, il se forme des précipités * noirs de Ag_2S, PbS, HgS, CuS et Bi_2S_3:



$$2Ag^+ + H_2S = Ag_2S \downarrow + 2H^+$$

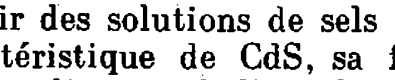


$$Cu^{++} + H_2S = CuS \downarrow + 2H^+$$



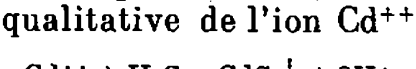
$$2Bi^{+++} + 3H_2S = Bi_2S_3 \downarrow + 6H^+$$

On obtient à partir des solutions de sels de cadmium un précipité jaune vif caractéristique de CdS, sa formation est la plus importante réaction qualitative de l'ion Cd^{++}:

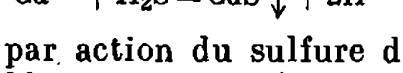


$$Cd^{++} + H_2S = CdS \downarrow + 2H^+$$

L'ion Hg_2^{++} forme par action du sulfure d'hydrogène un précipité de Hg_2S qui se décompose aussitôt en HgS et en Hg:

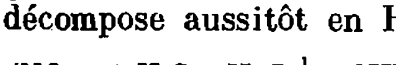


$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = HgS \downarrow + 2HNO_3$$



$$Hg_2S = HgS + Hg$$

L'équation s'écrit sous sa forme ionique:



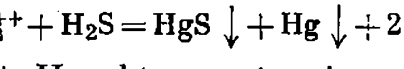
$$Hg_2^{++} + H_2S = HgS \downarrow + Hg \downarrow + 2H^+$$

Le mélange HgS + Hg obtenu est noir.

Contrairement aux sulfures des cations du IIIème groupe, ceux des cations du IVème groupe ne sont pas solubles dans les acides dilués tels que HCl, H_2SO_4, car leurs produits de solubilité sont si faibles que les ions S^{--} qu'ils cèdent à la solution ne sont pratiquement pas fixés par les ions H^+ (§ 40). Mais ils se dissolvent bien dans HNO_3 dilué qui oxyde les ions S^{--} en soufre libre:

$$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3S \downarrow + 2NO \uparrow + 4H_2O$$

ou



$$3CuS + 2NO_3^- + 8H^+ = 3Cu^{++} + 3S \downarrow + 2NO \uparrow + 4H_2O$$

La réaction doit être effectuée à chaud. Pour accélérer la dissolution, il est bon d'ajouter un peu de KNO_2 ou de $NaNO_2$. Il se forme alors des oxydes d'azote qui accélèrent la réaction par catalyse.

CdS, un des sulfures les plus solubles du quatrième groupe ($Ps = 3{,}6 \cdot 10^{-29}$), se dissout non seulement dans HNO_3, mais aussi dans des solutions suffisamment concentrées de HCl. Ainsi, une solution 1 N de HCl à chaud dissout déjà des quantités notables de CdS, ce qu'on peut utiliser pour séparer Cd^{++} de Cu^{++} dans les

* Dans le cas de Pb^{++} et de Hg^{++}, il peut se former d'abord des précipités rouge ($PbCl_2 \cdot PbS$) ou blanc ($HgCl_2 \cdot 2HgS$). Mais l'action ultérieure de H_2S les transforme en précipités noirs de PbS et de HgS.

cas où la couleur du sulfure de cadmium est masquée par d'autres sulfures coprécipités (CuS ou Bi_2S_3 par exemple). La solubilité considérable de CdS exige d'utiliser HCl à une faible concentration lors de la séparation du IVème groupe (voir ci-après).

La dissolution de CdS dans HCl est due non seulement à la combinaison des ions S^{--} aux ions H^+ de l'acide, mais aussi à la formation du complexe $[CdCl_4]^{--}$, ce qui entraîne un fort abaissement de la concentration de l'ion Cd^{++}. Cela est confirmé par le fait que CdS ne précipite pas dans une solution modérément acide (pH $\approx$ 0,5) si on y ajoute NH_4Cl jusqu'à saturation. Le comportement de l'ion Cd^{++} vis-à-vis de H_2S en présence de HCl 1 N (ou plus concentré) ou de chlorure d'ammonium peut être utilisé pour séparer le cadmium du cuivre avec lequel il est présent simultanément au cours de l'analyse.

Il est également clair qu'il faut tenir compte de ce comportement lors de la séparation des cations du IVème groupe de ceux des Ier, IIème et IIIème groupes. Il faut veiller très soigneusement à ce que le pH de la solution ne soit pas inférieur à 0,5 lors de la précipitation par le sulfure d'hydrogène; autrement l'ion Cd^{++} pourrait rester entièrement en solution et on risquerait de le « manquer ».

L'exemple cité montre les complications qui peuvent surgir au cours de l'analyse du fait de l'action complexante des ions Cl^-; c'est là un des défauts de la méthode d'analyse au sulfure d'hydrogène.

A la différence de ce qui a été dit de CdS, le sulfure de mercure (II), le moins soluble de tous les sulfures étudiés (Ps = $4 \cdot 10^{-53}$), est insoluble non seulement dans HCl mais aussi dans HNO_3. Pour le dissoudre, il faut utiliser un oxydant plus énergique, l'eau régale (mélange de 1 volume de HNO_3 concentré et de 3 volumes de HCl concentré), à chaud :

$$3HgS + 2HNO_3 + 6HCl = 3HgCl_2 + 3S\downarrow + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

On peut toutefois dissoudre HgS dans HCl si, simultanément, on fixe les ions Hg^{++} dans le complexe très stable $[HgI_4]^{--}$ (K_{inst} = = $5 \cdot 10^{-31}$) par traitement d'une solution de KI. Cette réaction qui s'effectue à chaud, correspond à l'équation

$$HgS + 2HCl + 4KI = K_2[HgI_4] + 2KCl + H_2S\uparrow$$

Conditions de précipitation des cations du IVème groupe par le sulfure d'hydrogène. a. Comme il a été indiqué au § 39, la précipitation des cations du IVème groupe doit être effectuée en milieu acide, sinon le produit de solubilité du sulfure de zinc (Ps_{ZnS} = = $1,2 \cdot 10^{-23}$) serait dépassé et ZnS précipiterait. Mais il ne faut pas acidifier la solution trop fortement, sinon on ne parviendrait pas

à précipiter complètement CdS ($Ps_{CdS} = 3,6 \cdot 10^{-29}$). Les ions Cd^{++} peuvent parfois rester entièrement en solution. La concentration des ions H^+ qui convient le mieux à la précipitation des cations du IVème groupe par le sulfure d'hydrogène est 0,3 ion-g/l.

La possibilité d'ajuster le pH est encore compliquée du fait qu'on ne connaît pas de mélange tampon convenable pour pH = 0,5. Aussi faut-il, après avoir neutralisé l'acide présent dans la solution (dont la quantité n'est pas connue), ajouter $^1/_5$ de son volume d'une solution 2 N de HCl. La concentration de HCl (et par conséquent des ions H^+) dans la solution sera alors approximativement égale à 0,3 M, c'est-à-dire qu'on atteint pH $\approx$ 0,5.

Dans le cas considéré, on ne peut déterminer le pH au moyen d'un indicateur convenable (par exemple le violet de méthyle dont la zone de virage correspond à pH 0 à 2. Cela s'explique par le fait que les solutions fortement acides ont une action tampon notable, c'est-à-dire que leur pH ne se modifie que très lentement. Ainsi, pour abaisser le pH de la solution de 1 à 0, il faut ajouter à 1 litre d'une telle solution environ 0,9 mole de HCl. Or, la précision de la méthode de mesure du pH que nous employons est dans les limites d'une unité de pH. Il est donc impossible dans le cas présent d'obtenir une précision nécessaire d'ajustage de l'acidité de la solution. On peut, bien entendu, obtenir plus de précision dans la détermination du pH en comparant la couleur que prend le violet de méthyle sous l'action de la solution étudiée avec celle d'une solution 0,3 N de HCl placée dans les mêmes conditions, mais ce procédé est moins sûr que celui qui est recommandé ci-dessus et il exige un certain entraînement.

b. Avant de faire passer H_2S, le plus commode est d'aciduler la solution par l'acide chlorhydrique. En effet, avec H_2SO_4 on introduirait dans la solution des ions SO_4^{--} qui précipitent les cations Ba^{++}, Sr^{++}, (Ca^{++}) et Pb^{++} à l'état de sulfates insolubles dans les acides et on compliquerait par là l'analyse. L'acide nitrique convient mal, en raison de ses propriétés oxydantes qui rendent possible l'oxydation des ions S^{--} en soufre libre, surtout si la concentration de HNO_3 dans la solution est élevée. Enfin, l'acide acétique (acide faible) ne donnerait pas une concentration d'ions H^+ suffisante pour empêcher la précipitation du sulfure de zinc. D'ailleurs, HCl lui-même a un défaut qui tient à l'aptitude des ions Cl^- à donner des complexes avec une série de cations, ce qui entraîne la diminution de leur concentration dans la solution.

Comme la précipitation du IVème groupe a lieu en présence de HCl, le premier sous-groupe se trouve précipité à l'état de chlorures avant même l'action de H_2S et il est ainsi séparé des autres cations. Le précipité de chlorures est analysé séparément.

c. Pour éviter la formation de solutions colloïdales de sulfures, il faut effectuer la précipitation dans une solution chaude. Mais la solubilité de H_2S, comme celle de tous les gaz, diminue quand la température augmente, ce qui fait que les cations du IVème groupe sont séparés moins complètement. Aussi, à la fin de la précipitation,

on dilue la solution avec un égal volume d'eau distillée froide, puis on la sature à nouveau de H_2S. On obtient ainsi le refroidissement de la solution, mais aussi l'abaissement de la concentration des ions H^+ qui favorise une précipitation plus complète de Cd^{++}.

d. Le repos du précipité de sulfures du IVème groupe au contact de la solution correspondante provoque la postprécipitation du sulfure de zinc (p. 210). Aussi, pour éviter la « perte » de Zn^{++}, est-il nécessaire d'effectuer immédiatement la filtration.

2. *Action de* HCl. L'acide chlorhydrique dilué (ainsi que les solutions de chlorures) précipite les ions Ag^+, Hg_2^{++} et Pb^{++} sous forme de précipités blancs de AgCl, Hg_2Cl_2 et $PbCl_2$:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$$

$$Hg_2^{++} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 \downarrow$$

Obtenir expérimentalement ces trois sulfures et étudier leurs propriétés.

a. Par agitation du contenu du tube à essai, le précipité de AgCl se rassemble en flocons blancs caillebottés. A la lumière, il devient violet ou même noir (décomposition). En tant que sel d'acide fort, le chlorure d'argent est insoluble dans les acides dilués (HNO_3, H_2SO_4). Il se dissout bien dans NH_4OH par suite de la formation d'ions complexes $[Ag(NH_3)_2]^+$ à partir des ions Ag^+ (cédés à la solution par le précipité):

$$AgCl + 2NH_4OH \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$$

Si on fait agir sur la solution de $[Ag(NH_3)_2]Cl$ obtenue un acide quelconque, HNO_3 par exemple, les ions hydrogène introduits avec cet acide s'unissent aux molécules de NH_3 pour donner un complexe encore plus solide et l'équilibre de dissociation de $[Ag(NH_3)_2]^+$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

sera détruit. La conséquence en sera la destruction du complexe amminé en question et l'accumulation des ions Ag^+ dans la solution. Mais comme la solution contient aussi des ions Cl^- provenant de la première dissociation de $[Ag(NH_3)_2]Cl$, le produit de solubilité de AgCl sera dépassé et ce sel précipitera:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = AgCl \downarrow + 2NH_4NO_3$$

L'action de NH_4OH est utilisée dans la marche de l'analyse pour séparer AgCl de Hg_2Cl_2 et l'action de HNO_3 sur la solution de $[Ag(NH_3)_2]Cl$ obtenue pour identifier Ag^+. Pour la recherche de Ag^+ on peut aussi se servir du fait que le cation Ag^+ donne avec l'ion I^- un sel très peu soluble, AgI, dont le produit de solubilité ($Ps = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$) est plus faible que la constante d'instabilité du com-

plexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ ($K_{inst} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$). Ainsi, si on fait agir KI sur une solution de $[Ag(NH_3)_2]Cl$, la concentration des ions Ag^+ dans la solution sera suffisante pour que le produit de solubilité de AgI soit dépassé, et ce sel précipitera (§ 48). La réaction se déroule ainsi :

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + KI + 2H_2O = AgI \downarrow + KCl + 2NH_4OH$$

ou

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- + 2H_2O = AgI \downarrow + 2NH_4OH$$

Le précipité de AgI est jaune. Il peut se redissoudre dans un excès de KI en donnant un sel complexe $K[AgI_2]$.

L'ion Ag^+ forme des complexes analogues avec les ions Cl^- en tant que coordinats. Aussi AgCl est-il assez soluble dans des solutions de HCl et de chlorures concentrés. La réaction qui se produit lorsqu'on fait agir un excès de HCl correspond à l'équation

$$AgCl + HCl = H[AgCl_2]$$

b. Le précipité de Hg_2Cl_2 est blanc. A la différence de AgCl, il ne se dissout pas, mais noircit par action de NH_4OH. Dans ce cas, il se forme d'abord un amidure de mercure monovalent :

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_4OH = [NH_2Hg_2]Cl + NH_4Cl + 2H_2O$$

Ce corps correspond par sa composition à NH_4Cl dans lequel deux atomes de mercure monovalent sont substitués aux deux atomes d'hydrogène. Mais il est instable et se décompose au fur et à mesure qu'il se forme selon l'équation

$$[NH_2Hg_2]Cl = [NH_2Hg]Cl + Hg$$

Le mercure métallique finement pulvérisé qu'on obtient lors de cette réaction est noir, ce qui explique le noircissement du précipité.

C'est la réaction la plus importante de l'ion Hg_2^{++} et nous l'utiliserons pour son identification.

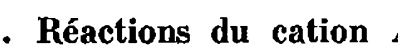
c. Le précipité de $PbCl_2$ est blanc. Il est soluble dans l'eau chaude (faire l'expérience !). On se sert de cette propriété pour le séparer de AgCl et de Hg_2Cl_2. La solubilité de $PbCl_2$ dans l'eau froide est également très importante (11 g/l à la température ambiante). De ce fait, les ions Pb^{++} ne sont donc pas précipités complètement par HCl ; une partie d'entre eux reste dans la solution et précipite par la suite sous forme de PbS avec les cations du deuxième sous-groupe du IVème groupe.

§ 67. Réactions du cation Ag^+

En solution aqueuse, l'ion Ag^+ est incolore.

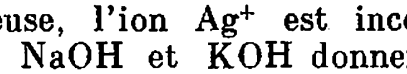
1. Les *bases fortes* NaOH et KOH donnent avec l'ion Ag^+ un précipité brun de Ag_2O qui se forme par décomposition de l'hydroxyde d'argent instable obtenu au premier moment:

$$2AgNO_3 + 2NaOH = 2AgOH + 2NaNO_3$$



$$2AgOH = Ag_2O \downarrow + H_2O$$

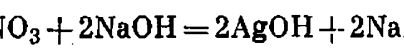
Le précipité est soluble dans NH_4OH avec formation d'un complexe amminé d'argent:



$$Ag_2O + 4NH_4OH = 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O$$

Ag_2O peut précipiter par NH_4OH sur les solutions de sels d'argent, mais dans ce cas, il se redissout aussitôt dans un excès de réactif.

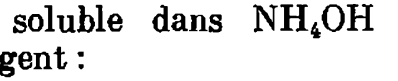
2. Le *chromate de potassium* K_2CrO_4 forme avec l'ion Ag^+ un précipité rouge brique de Ag_2CrO_4:



$$2Ag^+ + CrO_4^{--} = Ag_2CrO_4 \downarrow$$

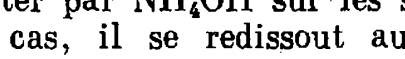
Le précipité est soluble dans HNO_3 et dans NH_4OH, mais presque insoluble dans CH_3COOH.

3. L'*hydrogénophosphate de sodium* Na_2HPO_4 donne avec l'ion Ag^+ un précipité jaune de Ag_3PO_4 soluble dans HNO_3 et dans NH_4OH:



$$3Ag^+ + 2HPO_4^{--} = Ag_3PO_4 \downarrow + H_2PO_4^-$$

Si on compare cette réaction avec les réactions analogues des ions Ba^{++}, Ca^{++} et Sr^{++} dans lesquelles on obtient des précipités de sels acides correspondants:



$$Ba^{++} + HPO_4^{--} = BaHPO_4 \downarrow$$

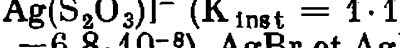
la différence entre ces réactions peut paraître étrange à première vue. Cette différence est due à la stabilité différente des composés intéressés. Dans le cas des sels d'argent, le moins soluble est le sel neutre Ag_3PO_4. Aussi, malgré la faible concentration des ions PO_4^{---} dans la solution * de Na_2HPO_4, le produit de solubilité de Ag_3PO_4 est atteint plus tôt et ce sel précipite **. Par contre, dans le cas des sels de baryum, de strontium et de calcium, le produit de solubilité des sels acides est atteint d'abord et ce sont ces sels qui se forment.

---

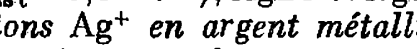
* L'ion PO_4^{---} se forme par dissociation de l'anion HPO_4^{--} qui n'a lieu qu'à un degré extrêmement faible ($K_3 = 2{,}2 \cdot 10^{-13}$).

** Dans le cas des cations du IIIème groupe, les sels neutres précipitent aussi par Na_2HPO_4.

4. Les *solutions de bromures et d'iodures* (ions Br^- et I^-) donnent avec l'ion Ag^+ un précipité jaune pâle de AgBr ou jaune de AgI :



$$Ag^+ + Br^- = AgBr \downarrow \quad (Ps = 7{,}7 \cdot 10^{-13})$$



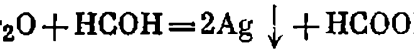
$$Ag^+ + I^- = AgI \downarrow \quad (Ps = 1{,}5 \cdot 10^{-16})$$

A la différence du chlorure d'argent ($Ps = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$), l'iodure d'argent ne se dissout pas dans NH_4OH (faire l'expérience !) et le bromure d'argent ne s'y dissout que très peu. La cause de ces différences tient aux valeurs différentes des produits de solubilité.

Mais si on fait agir sur ces précipités des solutions de KCN ou de $Na_2S_2O_3$ qui donnent avec l'ion Ag^+ des complexes $[Ag(CN)_2]^-$ ($K_{inst} = 1 \cdot 10^{-21}$) et $[Ag(S_2O_3)]^-$ ($K_{inst} = 1 \cdot 10^{-13}$), moins dissociés que $[Ag(NH_3)_2]^+$ ($K_{inst} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$), AgBr et AgI se dissolvent aussi *.

5. *Réduction des ions* Ag^+ *en argent métallique.* L'ion Ag^+ a un potentiel normal d'oxydation relativement élevé ($E_0 = 0{,}81$ V) et peut donc être réduit en argent métallique par différents réducteurs.

a. *Réduction par le formaldéhyde* HCOH. Dans un tube à essai débarrassé de tout corps gras par lavage au mélange sulfo-chromique, puis à l'eau, on met quelques gouttes d'une solution de sel d'argent et on la dilue avec 10 gouttes d'eau. On ajoute 8 à 10 gouttes d'une solution 2 N de NH_4OH et quelques gouttes d'une solution diluée de formaldéhyde. Si on plonge le tube dans l'eau chaude, il se forme sur ses parois un miroir brillant d'argent métallique :



$$Ag_2O + HCOH = 2Ag \downarrow + HCOOH$$

b. *Réduction par les ions* Mn^{++}. Nous avons déjà utilisé cette réaction en tant que réaction à la touche de l'ion Mn^{++} (§ 56, point 7). Son équation est :

$$2AgCl + Mn^{++} + 4OH^- = 2Ag \downarrow + 2Cl^- + MnO(OH)_2 \downarrow + H_2O$$

La réaction peut également être utilisée pour l'identification de l'ion Ag^+ à la touche.

Les modifications qu'il faut y apporter à cet effet consistent en ce qu'on remplace le sel d'argent par une goutte de solution étudiée et que l'ion Mn^{++} est introduit avec une goutte de solution de $Mn(NO_3)_2$. La présence de l'ion Ag^+ se manifeste par le *noircissement instantané de la tache* par action d'une base **.

La réaction permet d'identifier 2 μg de Ag^+. Dilution limite : 1 : 25 000.

---

* La dissolution de AgI dans $Na_2S_2O_3$ ne se produit que si on emploie un grand excès de réactif.

** La tache fonce lentement par suite de la transformation de Mn^{++} en $MnO(OH)_2$ par action de l'oxygène de l'air.

6. *Réaction microcristalloscopique.* On met un petit cristal de $K_2Cr_2O_7$ dans une goutte de solution étudiée acidulée par de l'acide acétique. Il se forme de grands cristaux brun-rouge ou orange de $Ag_2Cr_2O_7$ (v.fig. 30, p. 291). Limite de sensibilité : 0,15 μg ; dilution limite: 1 : 6 600. Les sels de plomb peuvent donner également un précipité avec le dichromate de potassium, mais les cristaux de $PbCrO_4$ sont faciles à distinguer des cristaux de $Ag_2Cr_2O_7$, car ils sont plus fins et jaunes. Les sels de mercure gênent la réaction.

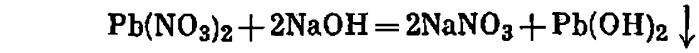
7. Le *pyrogallol* * trituré avec des sels d'argent solides les réduit en argent métallique, ce qui fait noircir le mélange réactionnel. Pour étudier la réaction on évapore à sec dans une petite capsule 1 ou 2 gouttes de solution de $AgNO_3$ et, après refroidissement, on broie le résidu sec avec quelques particules du réactif solide.

Les autres cations du IVème groupe, à l'exception du cation mercure, ne gênent pas l'identification de Ag^+ par cette réaction. Le mercure la gêne seulement s'il est présent sous forme de nitrate.

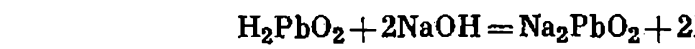
§ 68. Réactions du cation Pb^{++}

L'ion Pb^{++} est incolore en solution aqueuse.

1. Les *bases* NaOH, KOH et NH_4OH forment un précipité blanc de $Pb(OH)_2$ soluble aussi bien dans les acides que dans les bases fortes :



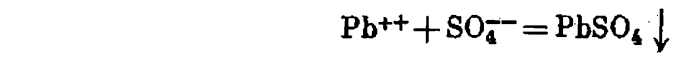
$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + Pb(OH)_2 \downarrow \text{ (ou } H_2PbO_2)$$



$$H_2PbO_2 + 2NaOH = Na_2PbO_2 + 2H_2O$$

Na_2PbO_2 est le plombite de sodium. Le précipité de $Pb(OH)_2$ est insoluble dans l'ammoniaque.

2. L'*acide sulfurique* et les *sulfates solubles* (ion SO_4^{--}) précipitent l'ion Pb^{++} sous forme d'un précipité blanc de $PbSO_4$:



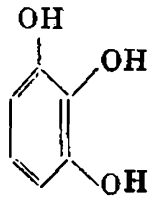
$$Pb^{++} + SO_4^{--} = PbSO_4 \downarrow$$

Le précipité se dissout à chaud dans les solutions de bases fortes en donnant des plombites :

$$PbSO_4 + 4KOH = K_2PbO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

---

* La structure du pyrogallol se traduit par la formule



$PbSO_4$ est également soluble à chaud dans une solution concentrée (à 30 %) de CH_3COONH_4, probablement du fait de la formation de l'ion $(CH_3COO)Pb^+$ qui est relativement peu dissocié à cause de la présence d'un excès d'ions CH_3COO^- dans la solution.

Les acides HCl et HNO_3 élèvent fortement la solubilité de $PbSO_4$. Cela se produit par suite de la fixation des ions SO_4^{--} (cédés à la solution par le sulfate de plomb) par les ions H^+ avec formation de l'anion HSO_4^- dont le degré de dissociation est abaissé à cause de la présence d'un excès d'ions hydrogène :

$$\begin{array}{l} PbSO_4 \rightleftarrows Pb^{++} + SO_4^{--} \\ \qquad\qquad\qquad\quad + \\ HNO_3 \longrightarrow NO_3^- + H^+ \\ \qquad\qquad\qquad\quad \downarrow\uparrow \\ \qquad\qquad\qquad\quad HSO_4^- \end{array}$$

La réaction s'écrit sous forme moléculaire* :

$$2PbSO_4 + 2HNO_3 = Pb(HSO_4)_2 + Pb(NO_3)_2$$

Il résulte de ce qui vient d'être dit que, pour séparer complètement l'ion Pb^{++} à l'état de $PbSO_4$, il faut éliminer de la solution les acides indiqués.

3. Le *chromate de potassium* K_2CrO_4 et le *dichromate de potassium* $K_2Cr_2O_7$ donnent un chromate de plomb jaune, très peu soluble ($Ps = 1{,}77 \cdot 10^{-14}$) :

$$Pb^{++} + CrO_4^{--} = PbCrO_4 \downarrow$$

$$2Pb^{++} + Cr_2O_7^{--} + H_2O = 2PbCrO_4 \downarrow + 2H^+$$

Le précipité se dissout aisément dans les solutions de bases fortes et difficilement dans l'acide nitrique dilué. Il est pratiquement insoluble dans l'ammoniaque et dans l'acide acétique. Cette réaction est une des plus importantes de l'ion Pb^{++}.

4. L'*iodure de potassium* KI forme avec l'ion Pb^{++} un précipité jaune de PbI_2 :

$$Pb^{++} + 2I^- = PbI_2 \downarrow$$

Après avoir obtenu ce précipité, on ajoute dans un tube à essai un peu d'eau et un peu d'une solution 2 N de CH_3COOH et on chauffe ; le précipité se dissout. Après refroidissement (obtenu en plongeant le tube dans l'eau froide), PbI_2 reprécipite, mais cette fois il cristallise sous forme de paillettes brillantes. Cette réaction caractéristique de Pb^{++} est en même temps une des plus belles réactions analytiques.

---

* Dans le cas de $BaSO_4$, la présence d'acides n'entraîne pas de dissolution notable étant donné que ce sel a un produit de solubilité plus faible que celui de $PbSO_4$.

5. L'*hydrogénophosphate de sodium* Na_2HPO_4 donne un précipité blanc de $Pb_3(PO_4)_2$, relativement peu soluble dans l'acide nitrique dilué et dans l'acide acétique, ce qu'on utilise parfois pour séparer l'ion PO_4^{---} des cations des Ier, IIème et IIIème groupes. La réaction se déroule ainsi :

$$3Pb^{++} + 4HPO_4^{--} = Pb_3(PO_4)_2 \downarrow + 2H_2PO_4^-$$

Le précipité est soluble dans les bases, ainsi que dans les solutions 2 N de HNO_3.

6. *Réaction à la touche avec la benzidine.* On humecte un papier-filtre avec une solution ammoniacale à 3 % de H_2O_2 et on dépose sur la tache humide une goutte de solution où l'on recherche Pb^{++}. On développe le papier dans de la vapeur d'eau bouillante. L'hydroxyde de plomb (II) qui s'est formé par interaction du sel de plomb et de NH_4OH est oxydé par l'eau oxygénée en dioxyde de plomb (IV) brun :

$$Pb(OH)_2 + H_2O_2 = PbO_2 + 2H_2O$$

et l'excès de H_2O_2 est en même temps détruit.

Si on traite ensuite la tache humide sur le papier avec une goutte de solution d'acétate de benzidine, ce dernier est oxydé par PbO_2 formé et la tache bleuit *. Limite de sensibilité : 1,5 μg de Pb^{++}, dilution limite : 1 : 33 000.

7. *Réactions microcristalloscopiques.* On mélange sur un porte-objet une goutte de solution où l'on recherche l'ion Pb^{++} et une goutte de solution à 1 % d'acétate de cuivre, puis on évapore à sec. Tiédir et reprendre le résidu sec par une goutte de solution de CH_3COONH_4 et de KNO_2 dans l'acide acétique à 50 %. Il précipite des cristaux noirs cubiques de $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (v. fig. 6, p. 95). C'est la réaction microcristalloscopique la plus caractéristique de l'ion Pb^{++}. Limite de sensibilité : 0,03 μg de Pb^{++} ; dilution limite : 1 : 33 000.

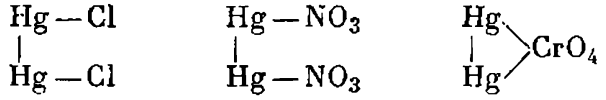
§ 69. Réactions des cations mercure

Le mercure forme deux séries de sels : mercuriques et mercureux. Les solutions des premiers contiennent des cations Hg^{++} divalents ; celles des seconds des cations Hg_2^{++} dans lesquels le mercure est électrochimiquement monovalent (puisque deux charges positives y correspondent à deux atomes de mercure).

Mais si nous tenons compte de ce que, lors de la formation des sels mercureux, ses atomes peuvent s'unir non seulement aux radicaux acides correspondants, mais aussi entre eux, nous arriverons à la conclusion qu'en réalité le mercure est divalent aussi ici. Cela

* L'équation de la réaction est analogue à celle qui a été donnée dans la note * p. 300.

est confirmé par les formules développées suivantes :



Tous les sels de mercure sont *toxiques*. Les ions qu'ils donnent en solution aqueuse sont incolores.

Réactions du cation Hg_2^{++}

1. Les *bases fortes* NaOH et KOH donnent un précipité noir d'oxyde mercureux :

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH = Hg_2O \downarrow + H_2O + 2NaNO_3$$

La réaction avec l'ammoniaque, la plus importante des réactions qualitatives de Hg_2^{++}, a été étudiée au § 66.

2. L'*iodure de potassium* KI forme un précipité vert de Hg_2I_2 :

$$Hg_2^{++} + 2I^- = Hg_2I_2 \downarrow$$

3. Le *chromate de potassium* K_2CrO_4 donne un précipité rouge de Hg_2CrO_4 insoluble dans les bases et dans l'acide nitrique dilué :

$$Hg_2^{++} + CrO_4^{--} = Hg_2CrO_4 \downarrow$$

4. *Réduction de* Hg_2^{++} *en mercure métallique*. a. Par action d'un excès d'une solution de $SnCl_2$ sur une solution d'un sel de mercure (I), il se forme un précipité blanc de Hg_2Cl_2, qui vire au gris en se réduisant en mercure métallique :

$$Hg_2(NO_3)_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 \downarrow + Sn(NO_3)_2$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg \downarrow + SnCl_4$$

b. Si on dépose une goutte de solution de $Hg_2(NO_3)_2$ sur une lame de cuivre polie et qu'on attende quelque temps, il apparaît une tache grise de mercure métallique :

$$Hg_2(NO_3)_2 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2Hg \downarrow$$

Si on élimine la solution en lavant à l'eau et qu'on essuie la tache avec un chiffon ou un papier-filtre, elle devient blanc brillant.

Réactions du cation Hg^{++}

1. Les *bases fortes* NaOH et KOH donnent avec les sels de mercure (II) un précipité jaune de HgO, car l'hydroxyde mercurique est instable (cf. Ag^+) :

$$Hg^{++} + 2OH^- = Hg(OH)_2$$

$$Hg(OH)_2 = HgO \downarrow + H_2O$$

2. L'*ammoniaque* NH_4OH fournit un précipité blanc d'amidochlorure :

$$HgCl_2 + 2NH_4OH = [NH_2Hg]Cl \downarrow + NH_4Cl + 2H_2O$$

L'amidochlorure de mercure (II) est soluble dans les acides.

3. L'*iodure de potassium* KI forme avec l'ion Hg^{++} un précipité rouge-orangé de HgI_2 :

$$Hg^{++} + 2KI = HgI_2 \downarrow + 2K^+$$

Le précipité se dissout dans un excès de réactif en donnant l'ion complexe $[HgI_4]^{--}$ très stable ($K_{inst} = 5 \cdot 10^{-31}$) :

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

Si on ajoute à la solution obtenue une goutte de solution de NH_4OH ou d'un sel ammoniacal quelconque et une goutte de solution alcaline concentrée, on obtient un précipité brun-rouge caractéristique d'iodure d'oxydimercuriammonium :

$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH = \left[O\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\!\!>NH_2 \right] I \downarrow + KCl + 7KI + 3H_2O$$

Nous avons déjà utilisé cette réaction sous le nom de réaction de Nessler pour l'identification de l'ion NH_4^+. Elle peut aussi bien servir à identifier l'ion Hg^{++}.

4. Le *chromate de potassium* K_2CrO_4 donne un précipité jaune de $HgCrO_4$ qui rougit si on le laisse reposer (par suite, probablement, de la formation d'un sel basique).

5. *Réduction de* Hg^{++} *en* Hg_2^{++} *et en mercure métallique.* a. Par action de $SnCl_2$ sur les solutions de sels de mercure (II), il se forme un précipité blanc de Hg_2Cl_2. En présence d'excès de réactif, il devient progressivement gris par suite de sa réduction en mercure métallique. La réaction peut être représentée par les équations

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 \downarrow + SnCl_4$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg \downarrow + SnCl_4$$

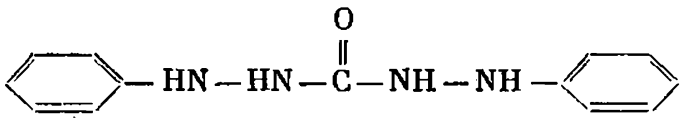
b. Le cuivre métallique agit sur Hg^{++} comme sur Hg_2^{++} :

$$Hg^{++} + Cu = Hg \downarrow + Cu^{++}$$

Beaucoup d'autres métaux qui sont situés dans la série des tensions (p. 348) à gauche du mercure agissent de façon analogue.

6. La *diphénylcarbazide* * forme avec les solutions de sels de mercure des précipités violets ou bleus dont la composition n'est

* Sa structure se traduit par la formule



pas déterminée. La sensibilité de cette réaction s'abaisse avec l'augmentation de la teneur en acide de la solution.

En solutions neutres ou acétiques, d'autres cations de métaux lourds (Cu^{++}, Fe^{+++}, Co^{++}, etc.) donnent également avec la diphénylcarbazide des composés colorés Co^{++}, etc., mais dans les solutions contenant 0,2 mole/l de HNO_3, la réaction est spécifique du cation Hg^{++} (en l'absence de chromates et de molybdates). Limite de sensibilité (en milieu nitrique) : 1 μg de Hg^{++}.

La présence de chlorures complique la recherche du mercure par suite de la formation du sel $HgCl_2$ peu dissocié.

7. *Réaction microcristalloscopique.* On évapore presque à sec *avec précautions* une goutte de solution de sel de mercure (II) avec de l'acide nitrique. On ajoute au résidu une petite goutte de réactif obtenu en dissolvant une partie pondérale de $Co(NO_3)_2$ et 2,5 parties pondérales de NH_4CNS dans la plus petite quantité d'eau possible. Il se forme alors des cristaux bleus de $Co[Hg(CNS)_4]$ (v. fig. 33, p. 311). Limite de sensibilité : 0,04 μg de Hg^{++}. Dilution limite : 1 : 25 000.

§ 70. Réactions du cation Cu^{++}

Les solutions des sels de cuivre sont colorées en bleu clair ou vert.

1. Les *bases fortes* NaOH et KOH donnent avec l'ion Cu^{++} un précipité bleu clair de $Cu(OH)_2$ qui noircit à chaud par suite de sa transformation en CuO :

$$Cu^{++} + 2OH^- = Cu(OH)_2 \downarrow$$

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

L'hydroxyde cuivrique possède des propriétés amphotères faiblement marquées et il est donc partiellement soluble dans un excès de KOH ou de NaOH (surtout à chaud) avec formation de cuprates.

En présence de glycérol, d'acides tartrique et citrique et de certains autres composés organiques dont la molécule contient des groupements hydroxyles, l'ion Cu^{++} forme des complexes de couleur bleue qui ne précipitent pas par action des bases. On peut le vérifier expérimentalement en ajoutant du glycérol ou de l'acide tartrique à une solution de sel de cuivre et en faisant agir une base.

2. L'*ammoniaque* NH_4OH, ajoutée en petite quantité, précipite un sel basique verdâtre, $(CuOH)_2SO_4$, par exemple, qui se dissout aussitôt dans un excès de réactif. Il se forme un complexe amminé de cuivre d'un bleu azur.

Cette réaction, très caractéristique de l'ion Cu^{++}, peut être représentée par les équations ioniques

$$2Cu^{++} + SO_4^{--} + 2NH_4OH = (CuOH)_2SO_4 \downarrow + 2NH_4^+$$

$$(CuOH)_2SO_4 + 8NH_4OH = 2[Cu(NH_3)_4]^{++} + SO_4^{--} + 2OH^- + 8H_2O$$

Le composé amminé de cuivre est détruit par acidification du fait de la fixation des molécules de NH_3 par les ions H^+ avec formation du complexe plus stable NH_4^+ (comparer avec la réaction analogue de Ag^+). La couleur bleu foncé de la solution vire alors au bleu pâle (couleur de l'ion Cu^{++}). La destruction du complexe $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ se produit aussi sous l'action de H_2S dans la mesure où la concentration des ions Cu^{++} dans la solution est suffisante pour que soit dépassé le produit de solubilité de CuS qui précipite alors.

3. Le *ferrocyanure de potassium* $K_4[Fe(CN)_6]$ forme avec l'ion Cu^{++} un précipité brun-rouge de ferrocyanure cuivrique :

$$2Cu^{++} + [Fe(CN)_6]^{----} = Cu_2[Fe(CN)_6] \downarrow$$

Le précipité est insoluble dans les acides dilués, mais soluble dans l'ammoniaque (formation d'un composé complexe). Il se décompose par action des bases :

$$Cu_2[Fe(CN)_6] + 4OH^- = 2Cu(OH)_2 \downarrow + [Fe(CN)_6]^{----}$$

La réaction considérée ici est plus sensible que la réaction avec NH_4OH.

4. Le *thiosulfate de sodium* $Na_2S_2O_3$, ajouté à une solution acidifiée de sel de cuivre, la décolore par suite de la formation d'un sel complexe. Si on chauffe la solution obtenue, il se forme un précipité brun foncé, composé d'un mélange de Cu_2S et soufre. La réaction peut être représentée ainsi :

$$2Cu^{++} + 2S_2O_3^{--} + 2H_2O = Cu_2S \downarrow + S \downarrow + 4H^{++} + 2SO_4^{--}$$

Comme l'ion Cd^{++} ne donne pas de précipité de sulfure par action de $Na_2S_2O_3$ en milieu acide, cette réaction peut être utilisée pour séparer l'ion Cu^{++} de l'ion Cd^{++}.

5. L'*aluminium, le fer et le zinc métalliques* réduisent l'ion Cu^{++} à l'état métallique. On obtient sous forme d'une masse spongieuse rouge :

$$3Cu^{++} + 2Al = 3Cu \downarrow + 2Al^{+++}$$

Cette réaction peut aussi être utilisée pour séparer Cu^{++} de Cd^{++}.

A en juger par la position du cuivre et du cadmium dans la série des tensions (p. 348), il faut s'attendre à ce que ces deux métaux puissent être déplacés des solutions de leurs sels par l'aluminium, le fer et le zinc. Toutefois, si on effectue cette réaction en présence de H_2SO_4, le cadmium métallique soluble dans les acides ne précipite pas. Au contraire, le cuivre métallique, conformément à sa place dans la série des tensions à droite de l'hydrogène, ne se dissout pas dans H_2SO_4 dilué et se dépose donc en présence de H_2SO_4.

La précipitation du cuivre ne se produit pas en présence de HNO_3 qui dissout facilement ce métal :

$$3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ = 3Cu^{++} + 2NO \uparrow + 4H_2O$$

Par conséquent, avant de séparer les ions Cu^{++} des ions Cd^{++}, il faut éliminer entièrement HNO_3, ce qui est obtenu par évaporation * de la solution avec H_2SO_4.

6. *Benzidine en présence de cyanure de potassium* KCN. Le cyanure cuivrique $Cu(CN)_2$ est très instable et est réduit au moment même de sa formation en CuCN avec libération de cyanogène $(CN)_2$. Aussi le cyanure cuivrique est capable d'oxyder la benzidine en formant un composé bleu, ce sur quoi est fondée la réaction à la touche décrite ci-après. On dépose sur une bande de papier-filtre, *dans l'ordre indiqué*, une goutte de solution étudiée, une goutte de solution de benzidine et une goutte de solution ** de KCN. En présence de Cu^{++}, la tache bleuit. Il ne doit pas y avoir d'ions Ag^+ et Fe^{++}.

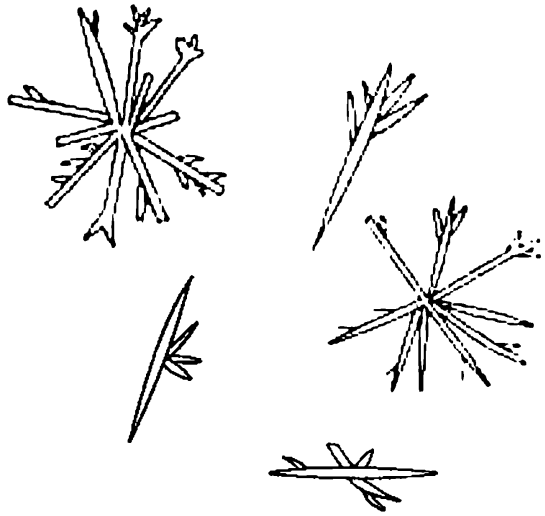


Fig. 37. Cristaux de $Cu[Hg(CNS)_4]$

7. *Acétate de zinc* $(CH_3COO)_2Zn$ *et mercurithiocyanate d'ammonium* $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$. A une goutte de solution étudiée acidulée et déposée sur une plaque à godets, on ajoute une goutte de solution à 1 % de $(CH_3COO)_2Zn$ et une goutte de solution à 1 % de $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$. Il précipite alors un composé complexe de thiocyanates de zinc, de mercure et de cuivre d'une couleur violette. Pour que cette réaction réussisse, il faut utiliser une solution *très diluée* de sel de cuivre. Autrement, à la place du précipité violet, on obtient un précipité vert-jaune de $Cu[Hg(CNS)_4]$. Il ne doit pas y avoir d'ions Fe^{+++}, Co^{++} ou Ni^{++}. La réaction permet d'identifier 0,1 μg de Cu^{++}. Dilution limite : 1 : 500 000.

8. *Réaction microcristalloscopique*. A une goutte de solution étudiée, acidulée par CH_3COOH, ajouter une goutte de solution de $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$. Il se forme des cristaux vert-jaune caractéristiques de $Cu[Hg(CNS)_4]$ (fig. 37). La réaction permet d'identifier 0,1 μg de Cu^{++}. Dilution limite : 1 : 10 000. L'ion Cd^{++} donne aussi un précipité cristallisé avec $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$.

---

* Ceci s'applique aussi à la séparation de Cu^{++} par action de $Na_2S_2O_3$ qui est oxydé en Na_2SO_4 et en soufre par l'acide nitrique.

** La solution de KCN peut être remplacée par une solution de KBr (non saturée) ou de NH_4CNS, puisque $CuBr_2$ et $Cu(CNS)_2$ sont instables comme $Cu(CN)_2$.

9. *Réactions par voie sèche.* a. Les sels de cuivre *colorent la flamme* en bleu ou en vert. b. *Par trituration* de sels solides de cuivre avec NH_4CNS solide, le mélange réactionnel noircit instantanément par suite de la formation de thiocyanate cuivrique * :

$$CuSO_4 + 2NH_4CNS = Cu(CNS)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

§ 71. Réactions du cation Cd^{++}

En solution aqueuse, l'ion Cd^{++} est incolore.

1. Les *bases fortes* NaOH et KOH précipitent l'hydroxyde de cadmium $Cd(OH)_2$ blanc, soluble dans les acides.

2. L'*ammoniaque* NH_4OH précipite $Cd(OH)_2$ soluble dans un excès de réactif avec formation d'un complexe amminé:

$$Cd^{++} + 2OH^- = Cd(OH)_2 \downarrow$$

$$Cd(OH)_2 + 4NH_4OH = [Cd(NH_3)_4]^{++} + 2OH^- + 4H_2O$$

A la différence de $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, le complexe $[Cd(NH_3)_4]^{++}$ est incolore. On utilise la formation de ces complexes au cours de l'analyse pour séparer les ions Cu^{++} et Cd^{++} de l'ion Bi^{+++} qui donne, par action de NH_4OH, un sel basique insoluble dans un excès d'ammoniaque.

3. Le *sulfure d'hydrogène* H_2S donne, dans les solutions pas trop fortement acides, ainsi que dans les solutions alcalines ou neutres ($pH \geqslant 0,5$), un précipité jaune citron de CdS, insoluble dans les bases fortes et dans le sulfure de sodium (différence avec SnS_2 et les sulfures d'arsenic). Un excès d'acide ainsi que de chlorures gênent cette réaction, la plus caractéristique de l'ion Cd^{++}. A la différence de CdS, le sulfure de cuivre CuS qui a un produit de solubilité beaucoup plus faible, se forme en milieu fortement acide, même en présence d'un grand excès de NH_4Cl. On peut utiliser ce fait pour séparer Cu^{++} de Cd^{++}, ces deux ions sont simultanément présents dans l'analyse sous forme de complexes amminés. La séparation peut s'effectuer de différentes façons.

a. La solution ammoniacale contenant les ions complexes $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ et $[Cd(NH_3)_4]^{++}$ est acidulée par une solution 2 N de HCl jusqu'à ce que la couleur bleu foncé du complexe cuivrique vire au bleu pâle de l'ion Cu^{++}. Après quoi, on y ajoute un égal volume de solution 2 N de HCl (ou 1 ml de HCl concentré pour 10

* Cette réaction se produit également si on mélange des solutions d'un sel de cuivre (II) et de thiocyanate, avec cette différence que le précipité noir de $Cu(CNS)_2$ qui s'est d'abord formé, blanchit au repos (plus vite si on fait agir H_2SO_3) par suite de sa réduction en CuCNS et de la formation de thiocyanogène $(CNS)_2$:

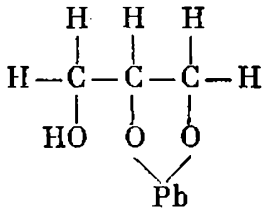
$$2Cu(CNS)_2 = 2CuCNS + (CNS)_2$$

ou 11 ml de solution). La solution obtenue (qui est 1 N par sa teneur en HCl) est chauffée jusqu'à ébullition et, immédiatement, saturée de sulfure d'hydrogène. Après s'être assuré que la précipitation est complète, on sépare le précipité de CuS et on le jette. *On dilue le filtrat à trois ou quatre fois son volume d'eau* * et on fait passer H_2S. Un précipité jaune de CdS indique la présence de Cd^{++}.

b. On ajoute à la solution ammoniacale une solution 2 N de HCl jusqu'à réaction acide et NH_4Cl cristallisé jusqu'à saturation de la solution, tout en agitant. On chauffe et on fait passer H_2S. Après précipitation complète de CuS, celui-ci est séparé et jeté. Le filtrat est dilué *plusieurs fois à l'eau* et on y fait passer H_2S. Un précipité jaune de CdS indique la présence de Cd^{++}.

c. On acidule la solution ammoniacale jusqu'à ce que la couleur bleu foncé du complexe amminé de cuivre vire au bleu pâle de l'ion Cu^{++}. On chauffe la solution et on y fait passer H_2S jusqu'à précipitation complète des sulfures de cuivre et de cadmium. On sépare le précipité et on le chauffe avec un mélange d'une solution 2 N de HCl et d'eau. CdS se dissout, alors que CuS reste dans le précipité. On filtre le précipité, *on dilue le filtrat à environ trois fois son volume d'eau* et on fait agir le sulfure d'hydrogène ou de l'eau sulfhydrique *fraîchement préparée*.

4. Le *glycérol* $CH_2OH—CHOH—CH_2OH$ ne donne pas de complexes avec l'ion Cd^{++}, ce qui distingue l'ion Cd^{++} des cations Pb^{++}, Cu^{++} et Bi^{+++} qui forment avec le glycérol des glycérates solubles tels que



Les bases ne précipitent pas Pb^{++} de la solution de glycérates. Aussi lorsqu'on fait agir à chaud *un excès* de base en présence de glycérol, sur une solution contenant tous les cations indiqués, l'ion Cd^{++} est complètement précipité sous forme de $Cd(OH)_2$, cependant que les ions Pb^{++}, Cu^{++} et Bi^{+++} restent dans la solution sous forme de glycérates. Cela permet de simplifier beaucoup le mode opératoire de l'analyse du deuxième sous-groupe du IVème groupe, car les ions Pb^{++}, Cu^{++} et Bi^{+++} peuvent être recherchés dans le filtrat après séparation de Cd^{++} par la méthode fractionnée.

* Si on ne dilue pas, CdS ne précipite pas. La cause en est non seulement l'abaissement de la concentration en ions S^{--} par augmentation de la concentration des ions H^+, mais aussi la diminution de la concentration des ions Cd^{++} par formation du complexe $[CdCl_4]^{--}$. Aussi CdS ne précipite pas non plus à partir d'une solution modérément acide si on y ajoute NH_4Cl cristallisé jusqu'à saturation.

Ainsi, l'ion Cu^{++} est identifié grâce à la couleur bleu foncé de la solution de glycérate de cuivre et à la réaction avec $K_4[Fe(CN)_6]$ après acidulation d'une partie de la solution par l'acide acétique. L'ion Pb^{++} peut être identifié par action de K_2CrO_4 sur une solution acidulée par CH_3COOH *. Enfin, l'ion Bi^{+++} s'identifie par la réduction en bismuth métallique en présence de solution de stannite (v. § 72, point 4). On ajoute, dans ce cas, goutte à goutte à une solution de Na_2SnO_2 la solution alcaline étudiée obtenue après la séparation de $Cd(OH)_2$. Le noircissement du contenu du tube à essai indique la présence de Bi^{+++}.

A titre de vérification, le précipité de $Cd(OH)_2$, obtenu lors de la précipitation par une base en présence de glycérol, est séparé de la solution, lavé, dissous dans HCl dilué et reprécipité par une base en présence de glycérol (pour le débarrasser de petites quantités de cuivre et de bismuth pouvant coprécipités lors du premier dépôt). Le précipité de $Cd(OH)_2$ obtenu est séparé de la solution, dissous dans de l'acide chlorhydrique 2 N et dilué à quatre fois son volume d'eau; ensuite, on fait passer H_2S dans la solution. Un précipité jaune de CdS confirme la présence de Cd^{++}.

5. Le *cyanure de potassium* KCN donne avec l'ion Cd^{++} un précipité blanc amorphe de $Cd(CN)_2$ qui se dissout facilement dans un excès de réactif avec formation de l'ion complexe $[Cd(CN)_4]^{--}$:

$$Cd^{++} + 2CN^- = Cd(CN)_2 \downarrow$$
$$Cd(CN)_2 + 2CN^- = [Cd(CN)_4]^{--}$$

Le complexe cyané de cadmium se dissocie partiellement en ses ions constitutifs CN^- et Cd^{++} ($K_{inst} = 1{,}4 \cdot 10^{-17}$). La concentration des ions Cd^{++} dans la solution s'avère être suffisante pour que, lors de l'action de H_2S, le produit de solubilité de CdS soit dépassé et qu'il se forme un précipité.

L'ion Cu^{++} donne avec l'ion CN^- un précipité jaune de $Cu(CN)_2$ qui est toutefois instable et est immédiatement réduit en cyanure cuivreux CuCN de couleur blanche. Ce dernier se dissout dans un excès de cyanure avec formation du complexe $[Cu(CN)_4]^{---}$:

$$Cu^{++} + 2CN^- = Cu(CN)_2 \downarrow$$
$$2Cu(CN)_2 = 2CuCN + (CN)_2$$
$$CuCN + 3CN^- = [Cu(CN)_4]^{---}$$

A la différence du complexe cyané de cadmium, le complexe cyané de cuivre est très stable ($K_{inst} = 5 \cdot 10^{-28}$) et n'est pas décomposé par action de H_2S. Cela donne la possibilité d'identifier Cd^{++} au cours de l'analyse sans séparer l'ion Cu^{++}. A cet effet, on fait agir sur un mélange de complexes amminés de cuivre et de cadmium une solution de KCN qu'on ajoute jusqu'à disparition de la couleur bleu foncé de l'ion $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ et encore 2 ou 3 gouttes en excès.

* Si on ajoute peu de CH_3COOH, il peut se former un précipité jaune de chromate de bismuthyle. A la différence de $PbCrO_4$, il est insoluble dans les bases mais soluble dans CH_3COOH.

Le complexe $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ se transforme en un autre complexe: $[Cu(CN)_4]^{---}$ plus stable. Si après addition de KCN, on fait passer H_2S dans la solution, il se forme, en cas de présence de Cd^{++}, le précipité jaune caractéristique de CdS.

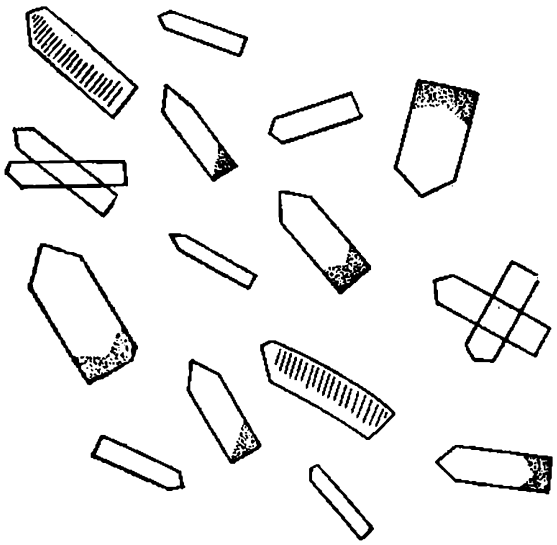


Fig. 38. Cristaux de $Cd[Hg(CNS)_4]$

Lorsqu'on effectue cette réaction, il faut se rappeler que KCN est très toxique et qu'il faut le manipuler avec grandes précautions. *Il ne faut pas faire agir* KCN *sur les solutions acides, car il se forme alors de l'acide cyanhydrique* HCN *volatil et très toxique. Après les expériences exigeant l'emploi de cyanures, il faut vider les solutions dans l'évier ou dans un flacon spécial placé dans une hotte fermée.*

6. *Réaction microcristalloscopique.* On ajoute à une goutte de solution neutre ou faiblement acide d'un sel de cadmium une goutte de solution de $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$. Il précipite des cristaux incolores de $Cd[Hg(CNS)_4]$ (fig. 38). Limite de sensibilité: 1 μg de Cd^{++}; dilution limite: 1 : 1 000. La présence de sels de cuivre, de cobalt, de fer (III) et de zinc modifie la couleur et la forme des cristaux du précipité, ce qui s'explique par la formation de cristaux mixtes.

§ 72. Réactions du cation Bi^{+++}

En solutions aqueuses, l'ion Bi^{+++} est incolore.

1. *Action de l'eau (hydrolyse).* On dilue fortement une solution de $BiCl_3$ avec de l'eau. Il se forme un précipité blanc de sel basique dont la composition répond à la formule BiOCl. On peut représenter la marche de la réaction de la façon suivante.

On obtient d'abord un sel basique par suite de l'hydrolyse, selon l'équation

$$BiCl_3 + 2H_2O = Bi(OH)_2Cl + 2HCl$$

Ce sel contient deux groupements hydroxyles dans sa molécule. Mais cette dernière est toutefois instable et, formée, elle libère aussitôt une molécule d'eau. On obtient alors un nouveau sel basique de composition BiOCl où la place de deux hydroxyles est occupée par

un atome d'un élément divalent, l'oxygène :

$$Bi(OH)_2Cl = BiOCl + H_2O$$

Ainsi, du fait de l'élimination d'eau de la molécule de sel basique, celui-ci peut ne contenir aucun groupement hydroxyle.

$Bi(NO_3)_3$ est hydrolysé de façon analogue avec formation du sel basique $BiONO_3$. Cependant, la réaction réussit moins bien avec le nitrate de bismuth, car $BiONO_3$ est plus soluble que BiOCl. Aussi est-il préférable d'ajouter préalablement à la solution de $Bi(NO_3)_3$ un chlorure quelconque, NaCl par exemple, en présence duquel il se forme un précipité de BiOCl.

Le groupement monovalent —Bi=O qui entre dans la composition des sels basiques de bismuth s'appelle *bismuthyle*. On peut donc appeler BiOCl et $BiONO_3$ respectivement chlorure et nitrate de bismuthyle.

Les réactions de formation des sels basiques sont réversibles ; c'est pourquoi si on ajoute de l'acide chlorhydrique à BiOCl et qu'on chauffe, le précipité se dissout :

$$BiOCl + 2HCl = BiCl_3 + H_2O$$

Si on dilue la solution avec de l'eau, le sel basique précipite à nouveau.

2. Les *bases fortes* NaOH et KOH donnent un précipité blanc d'hydroxyde de bismuth soluble dans les acides mais insoluble dans les bases :

$$Bi^{+++} + 3OH^- = Bi(OH)_3 \downarrow$$

3. L'*ammoniaque* NH_4OH dépose un précipité blanc de sel basique dont la composition varie en fonction de la concentration de la solution et de la température.

4. Les *stannites de potassium et de sodium* K_2SnO_2 et Na_2SnO_2 réduisent l'ion Bi^{+++} en donnant un précipité noir de bismuth métallique. Pour effectuer la réaction, on ajoute (à froid) à une solution de $SnCl_2$ un excès de base 2 N pour que le précipité de $Sn(OH)_2$ qui se forme d'abord se dissolve avec formation de stannite :

$$SnCl_2 + 2NaOH = 2NaCl + Sn(OH)_2 \downarrow (\text{ou } H_2SnO_2)$$

$$H_2SnO_2 + 2NaOH = Na_2SnO_2 + 2H_2O$$

On ajoute goutte à goutte à la solution alcaline obtenue une solution d'un sel de bismuth. Il se produit un précipité noir de bismuth métallique :

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3 + 3NaNO_3$$

$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2SnO_2 = 2Bi \downarrow + 3Na_2SnO_3 + 3H_2O$$

Na_2SnO_3 obtenu dans la réaction s'appelle *stannate de sodium*. C'est un sel de l'acide métastannique H_2SnO_3 correspondant à l'oxyde SnO_2.

La réaction peut être représentée sous forme ionique:

$$2Bi(OH)_3 + 3SnO_2^{--} = 2Bi\downarrow + 3SnO_3^{--} + 3H_2O$$

C'est la plus importante des réactions de l'ion Bi^{+++}. On peut la réaliser autrement, en traitant par une solution de stannite le précipité de sels basiques de bismuth obtenu lors de la séparation de Bi^{+++} de Cu^{++} et Cd^{++} par action d'un excès de NH_4OH.

La réaction réussit aussi avec une solution alcaline du composé complexe que donne le bismuth avec le glycérol, car on obtient par dissociation de ce composé une concentration suffisante d'ions Bi^{+++}.

En effectuant la réaction, il faut éviter d'ajouter une base concentrée et de chauffer, car dans ces conditions, il peut se former un précipité noir d'étain métallique par suite de la décomposition du stannite:

$$2Na_2SnO_2 + H_2O = Na_2SnO_3 + Sn\downarrow + 2NaOH$$

Si le milieu est pas trop alcalin, il peut se former au repos un précipité noir de protoxyde d'étain SnO.

5. Le *dichromate de potassium* $K_2Cr_2O_7$ donne avec les sels de bismuth un précipité jaune de dichromate de bismuthyle:

$$2Bi^{+++} + Cr_2O_7^{--} + 2H_2O = (BiO)_2Cr_2O_7\downarrow + 4H^+$$

Par son aspect extérieur, le précipité ressemble au chromate de plomb, mais à la différence de ce dernier, il est soluble dans l'acide acétique et insoluble dans les bases.

6. L'*hydrogénophosphate de sodium* Na_2HPO_4 précipite l'ion Bi^{+++} sous forme de phosphate de bismuth en poudre:

$$Bi^{+++} + 2HPO_4^{-} = BiPO_4\downarrow + H_2PO_4^{-}$$

Le précipité est pratiquement insoluble dans l'acide nitrique dilué. La formation de phosphate de bismuth peut donc être utilisée pour séparer les ions PO_4^{---} (qui gênent la séparation des cations des IIème et IIIème groupes par action du sulfure d'ammonium) dans l'analyse systématique des cations (v. p. 527).

7. L'*iodure de potassium* KI donne avec les solutions acidifiées assez concentrées de sels de bismuth un précipité noir de BiI_3, soluble dans un excès de KI avec formation d'ions complexes $[BiI_4]^-$ de couleur orangée:

$$Bi^{+++} + 3I^- = BiI_3\downarrow$$
$$BiI_3 + I^- = [BiI_4]^-$$

Si on dilue modérément cette solution avec de l'eau, on obtient de nouveau un précipité noir de BiI_3:

$$[BiI_4]^- = BiI_3\downarrow + I^-$$

Si on la dilue fortement, on obtient, au lieu de BiI_3, un précipité orangé de sel basique:

$$[BiI_4]^- + H_2O = BiOI\downarrow + 3I^- + 2H^+$$

8. La *thiourée* (*thiocarbamide*) $SC(NH_2)_2$. L'action d'une solution nitrique de thiourée sur des solutions de sels de bismuth donne un complexe $[SC(NH_2)_2]_3Bi^{+++}$ jaune. Les ions Pb^{++} et Cd^{++} forment avec la thiourée des composés peu solubles, mais ils ne gênent pas l'identification de Bi^{+++}.

9. L'*oxine* C_9H_7ON et l'*iodure de potassium* KI donnent avec les solutions de sels de bismuth un précipité rouge-orangé (composé

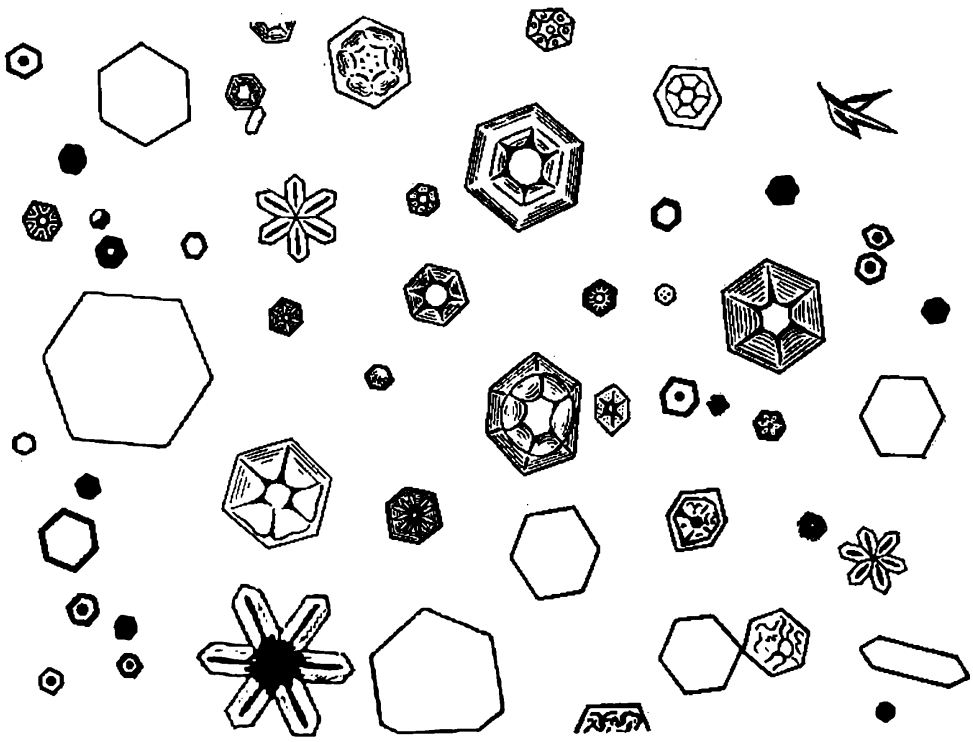


Fig. 39. Cristaux de $Rb_2[BiI_5]\cdot 2{,}5H_2O$

de l'oxine et de l'acide complexe $HBiI_4$, de composition $C_9H_7ON \times \times HBiI_4$. Il ne doit pas y avoir dans la solution de cations Ag^+, Hg_2^{++} et Pb^{++} qui précipitent les ions I^-, ni d'oxydants qui oxydent I^- en I_2 et, en particulier, pas d'ions Cu^{++} et Fe^{+++}. On peut empêcher ces derniers de gêner la réaction en l'effectuant en présence de $Na_2S_2O_3$ ou de $SnCl_2$. Il faut opérer de la façon suivante. On ajoute à quelques gouttes de solution 2 ou 3 gouttes de réactif (mélange oxine + + KI) et 1 goutte d'empois d'amidon. Si la solution prend une coloration bleu foncé (due à la libération d'iode par les oxydants présents dans la solution), on ajoute goutte à goutte une solution de $Na_2S_2O_3$ jusqu'à décoloration. En présence de Bi^{+++}, il se forme un précipité rouge-orangé.

On peut également effectuer la réaction à la touche. On humecte une bande de papier-filtre avec une solution de $SnCl_2$, puis on y

Tableau 22

Réactions des cations du IVème groupe

Réactifs	Cations						
	Ag^+	Pb^{++}	Hg_2^{++}	Hg^{++}	Cu^{++}	Cd^{++}	Bi^{+++}
H_2S en milieu acide ou $(NH_4)_2S$	Précipité noir de Ag_2S	Précipité noir de PbS	Précipité noir HgS + Hg	Précipité noir de HgS insoluble dans HNO_3	Précipité noir de CuS	Précipité jaune de CdS	Précipité noir de Bi_2S_3
HCl et chlorures	Précipité blanc de AgCl soluble dans NH_4OH *	Précipité blanc de $PbCl_2$ soluble dans l'eau chaude	Précipité blanc de Hg_2Cl_2 noircissant par NH_4OH **	—	—	—	—
KOH ou NaOH	Précipité brun de Ag_2O	Précipité blanc de $Pb(OH)_2$ *** soluble dans un excès de base	Précipité noir de Hg_2O	Précipité jaune de HgO	Précipité bleu clair de $Cu(OH)_2$ ***	Précipité blanc de $Cd(OH)_2$ ****	Précipité blanc de $Bi(OH)_3$ ***

NH_4OH en excès	Formation d'ions $[Ag(NH_3)_2]^+$	Précipité blanc de $Pb(OH)_2$	Précipité noir de $[NH_2Hg]NO_3 + Hg$	Précipité blanc de $[NH_2Hg]Cl$	Formation d'ions $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ bleu foncé	Formation d'ions $[Cd(NH_3)_4]^{++}$	Précipité blanc de sels basiques
H_2O	—	—	—	—	—	—	Précipité blanc de BiOCl soluble dans un excès d'acide
H_2SO_4	—	Précipité blanc de $PbSO_4$	Précipité blanc de Hg_2SO_4	—	—	—	—
$SnCl_2$ ou Na_2SnO_2	Précipité noir de Ag	—	Précipité blanc de $Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$ devenant gris graduellement	Précipité blanc de $Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$ devenant gris graduellement	—	—	Précipité noir de Bi

* Formation d'ions complexes $[Ag(NH_3)_2]^+$.
** Formation du mélange $[NH_2Hg]Cl + Hg$ de couleur noir.
*** Ne précipite pas en présence de glycérol.
**** Précipite en présence de glycérol.

Schéma de la marche de l'analyse d'un

1. Essais préliminaires : identification des ions NH_4^+, Fe^{++} et Fe^{+++}

2. Séparation du premier sous-groupe du IVème groupe par HCl

Précipité : AgCl, $PbCl_2$ (partiellement), $PbSO_4$, Hg_2Cl_2, BiOCl, sulfates des cations du IIème groupe
3. Traitement du précipité par l'eau chaude

Précipité : AgCl, $PbSO_4$, Hg_2Cl_2, BiOCl, sulfates des cations du IIème groupe
4. Traitement du précipité par une solution de NH_4OH

Solution : $PbCl_2$ Identification de Pb^{++}

Précipité : $[HgNH_2]Cl + Hg$ (noir), $PbSO_4$, BiOCl, Ag, sulfates des cations du IIème groupe
6. Traitement du précipité par une solution de CH_3COONH_4

Solution : $[Ag(NH_3)_2]Cl$
5. Identification de Ag^+

Précipité : $PbSO_4$ (partiellement), BiOCl, $[HgNH_2]Cl$ (partiellement) *, Hg, Ag, sulfates des cations du IIème groupe
7. Dissolution de BiOCl par HCl 2 N chaud

Solution : Pb^{++} Identification de Pb^{++}

Précipité : $PbSO_4$, $[HgNH_2]Cl$ (partiellement), Hg, Ag, sulfates des cations du IIème groupe. Recherche de la présence dans le précipité de l'argent (v. 7, a) et des sulfates des cations du IIème groupe (v. 7, b)

Solution : $Bi^{+++}(HCl)$ Adjoindre à la solution obtenue par action de HCl suivant le point 2

* Une partie importante de $[HgNH_2]Cl$ se dissout lorsqu'on traite le précipité par

Tableau 23

mélange de cations du Ier au IVème groupe

Solution : Pb^{++} (partiellement), Hg^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}, cations des Ier, IIème et IIIème groupes (HCl)

8. Ajustement de l'acidité de la solution et précipitation des cations du deuxième sous-groupe du IVème groupe par H_2S

Précipité : PbS, HgS, CuS, CdS, Bi_2S_3
9. Traitement du précipité par HNO_3 dilué à chaud

Précipité : HgS (noir) $Hg(NO_3)_2 \times 2HgS$ (blanc) et S
10. Identification de Hg^{++}

Solution : Pb^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++} (HNO_3)
11. Elimination de HNO_3 et précipitation de Pb^{++} par évaporation de la solution avec H_2SO_4 jusqu'à apparition de « fumées » de SO_3. Dilution à l'eau

Précipité : $PbSO_4$ Dissolution dans CH_3COONH_4 et identification de Pb^{++}

Solution : Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++} (H_2SO_4)
12. Séparation de Bi^{+++} par action de NH_4OH

Précipité : sels basiques de Bi Identification de Bi^{+++}

Solution : $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ $[Cd(NH_3)_4]^{++}$
13. Identification de Cu^{++}. Acidification d'une solution par HCl et précipitation de Cu^{++} et Cd^{++} par le sulfure d'hydrogène. Traitement du précipité (CuS + CdS) par HCl 1 N chaud

Précipité : CuS n'est pas examiné

Solution : Cd^{++} (HCl) Identification de Cd^{++} (par action de H_2S après dilution de la solution à l'eau)

Solution : Cations des Ier, IIème et IIIème groupes (HCl, H_2S) Essai de Zn^{++} par le sulfure d'hydrogène en présence de tampon formique (point 8)
14. Elimination de H_2S par ébullition, séparation du soufre précipité. Evaporation de la solution qui est examinée d'après le *Tableau 18* (pp. 328-329)

CH_3COONH_4 comme indiqué au point 6.

dépose une goutte de solution étudiée et une goutte de réactif. Pour vérifier que les oxydants sont entièrement réduits, on mouille la tache avec une goutte d'empois d'amidon. Une coloration rouge-orangé indique la présence de Bi^{+++}.

10. *Réaction microcristalloscopique.* Dans une goutte de solution chlorhydrique * d'un sel de bismuth, on met un grain de KI, puis un grain de RbCl (ou de CsCl). Il se forme des cristaux rouges hexagonaux d'un sel complexe $Rb_2[BiI_5]\cdot 2{,}5H_2O$ ou $Cs_2[BiI_5]\cdot 2{,}5H_2O$ (fig. 39) **. L'ion Sb^{+++} forme également des cristaux analogues. De grandes quantités d'ions Sn^{++++} et Pb^{++} gênent la réaction.

§ 73. Analyse d'un mélange de cations du quatrième groupe

L'action des principaux réactifs des cations du IVème groupe est donnée dans le *Tableau 22* (pp. 388-389).

Le schéma de la marche de l'analyse d'un mélange de cations des Ier-IVème groupes, fondée sur l'emploi des réactions que l'on a étudiées, est représenté par le *Tableau 23* (pp. 390-391).

Comme dans les cas précédemment étudiés, la solution considérée peut contenir un précipité insoluble dans HCl dilué. Dans ce précipité peuvent exister les chlorures d'argent, de plomb et de mercure (I), ainsi que les sulfates de plomb et des cations du IIème groupe. Les méthodes d'analyse de toutes les autres substances insolubles dans les acides seront étudiées par la suite (§ 112).

PROCÉDÉ D'ANALYSE D'UN MÉLANGE DE CATIONS DU Ier AU IVème GROUPE

1. *Observations et essais préliminaires.* On commence, comme toujours, l'analyse par des observations et des essais préliminaires. La couleur de la solution d'après laquelle on peut parfois identifier la présence de l'ion Cu^{++} a de l'importance. Pour rendre cette coloration plus intense, il est bon d'ajouter à 1 ml de solution 1 à 2 ml d'une solution 13 N d'ammoniaque pour transformer l'ion Cu^{++} en $[Cu(NH_3)_4]^{++}$. Il faut toutefois savoir que le bleuissement plus faible peut apparaître par suite de la formation d'un complexe amminé de nickel $[Ni(NH_3)_6]^{++}$.

Il faut ensuite effectuer sur des portions séparées les réactions des ions Fe^{+++} et Fe^{++} (car après l'action de H_2S, tout le fer se trouve dans la solution à l'état d'ions Fe^{++} et il n'est plus possible de savoir quelle était sa valence), ainsi que les réactions de NH_4^+ lequel est introduit dans la solution pour ajuster son acidité avant de précipiter les cations du IVème groupe par le sulfure d'hydrogène.

---

* Elle ne doit pas contenir un trop grand excès de HCl.

** Les cristaux de $Cs_2[BiI_5]\cdot 2{,}5H_2O$ sont plus petits que ceux de $Rb_2[BiI_5]\times$ $\times 2{,}5H_2O$, mais ils ont la même forme cristalline.

En outre, il faut, comme toujours, déterminer le pH de la solution. Un pH faible peut provenir de la présence dans la solution d'acides libres ou de sels de bismuth, de mercure * et de fer qui s'hydrolysent très fortement. Si la valeur du pH ne varie pas notablement après qu'on a neutralisé *avec précautions* une portion de la solution jusqu'à apparition d'un trouble qui ne disparaît plus, ce fait peut servir d'indication préliminaire sur la présence éventuelle d'un des cations indiqués. Si la solution a une réaction alcaline, cela signifie que parmi les cations du IVème groupe seuls qui peuvent s'y trouver sont PbO_2^{--}, $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, $[Cd(NH_3)_4]^{++}$ et quelques autres ions complexes tels que cyanures, tartrates, glycérates.

2. *Séparation des cations du premier sous-groupe du IVème groupe.* A toute la solution, qu'elle contienne un précipité ou non, on ajoute un peu (1 à 3 ml) de HCl concentré dilué (deux fois). On recherche si la précipitation est complète et, si c'est nécessaire, on ajoute de l'acide chlorhydrique (éviter un trop grand excès!). On chauffe la liqueur avec le précipité (pour dissoudre le mieux possible les sels basiques dans HCl), puis on la tiédit sous le courant d'eau pour que le chlorure de plomb qui s'est dissous à chaud reprécipite. On sépare la liqueur du précipité au moyen d'un filtre mouillé de HCl et en faisant tomber le filtrat dans un vase rincé à l'acide chlorhydrique (sinon il risquerait d'être trouble par suite de la précipitation de sels basiques). On lave le précipité à l'eau distillée froide additionnée d'un peu de HCl.

Outre AgCl, Hg_2Cl_2 et $PbCl_2$, le précipité peut parfois contenir des substances insolubles ou peu solubles dans HCl, $PbSO_4$ par exemple, les sulfates des cations du IIème groupe, les sels basiques de bismuth (ainsi que d'antimoine et d'étain en présence de cations du Vème groupe **) dans la mesure où leur dissolution dans HCl a pu être incomplète. Etudier le précipité comme indiqué au point 3.

La solution qui contient tous les autres cations des Ier-IVème groupes avec HCl introduit, est étudiée comme indiqué au point 8.

3. *Dissolution de* $PbCl_2$ *et identification de* Pb^{++}. On traite le précipité lavé sur le filtre avec ~5 ml d'eau bouillante. Une partie de $PbCl_2$ se dissout. On identifie l'ion Pb^{++} dans la solution obtenue par les réactions avec K_2CrO_4 ou avec KI.

Si Pb^{++} est présent, on continue le lavage du précipité à l'eau chaude jusqu'à élimination complète de $PbCl_2$ (c'est-à-dire jusqu'à

---

* D'après les données de N. Tananaev, les sels de bismuth et de mercure (II) confèrent à la solution (sans autre acidification) un pH $\approx$ 2, à l'exception de $HgCl_2$ dont les solutions ont un pH $\approx$ 4.

** Les indications concernant les ions antimoine et étain sont données ici parce que nous utilisons cette description de l'analyse lors de l'étude d'un mélange de cations de tous les cinq groupes.

réaction négative avec K_2CrO_4). Etudier le résidu non dissous comme indiqué au point 4.

4. *Séparation de* Ag^+ *et identification de* Hg_2^{++}. Après avoir traité le précipité à l'eau bouillante, comme indiqué au point 3, on l'arrose sur le filtre par quelques millilitres de NH_4OH 2 N. AgCl se dissout avec formation de sel complexe $[Ag(NH_3)_2]Cl$ et Hg_2Cl_2 est transformé en mélange de $[HgNH_2]Cl + Hg$ (de couleur noire) qui reste sur le filtre. Ainsi, le noircissement *instantané* du précipité par action de NH_4OH indique la présence * de Hg_2^{++}.

Cette conclusion n'est valable qu'en l'absence d'ions du Vème groupe, car le noircissement du précipité peut également se produire en réduisant AgCl en argent métallique par un sel basique d'étain (II). Donc, si la présence d'ions du Vème groupe est possible, on ne peut conclure définitivement à la présence de l'ion Hg_2^{++} qu'après les essais témoins du mercure (décrits au point 7,a). Etudier la solution ammoniacale comme indiqué au point 5, et le précipité comme indiqué au point 6.

5. *Identification de* Ag^+. On ajoute à une partie de la solution ammoniacale une goutte de phénolphtaléine et HNO_3 jusqu'à disparition de la coloration. La formation d'un précipité (ou d'un trouble) blanc de AgCl indique la présence de l'argent. Si Hg_2^{++} est présent en grandes quantités, le résultat négatif de cette réaction *ne donne pas de certitude*, car les ions Ag^+ peuvent être entièrement réduits en métal par le mercure métallique (formé par action de l'ammoniaque sur Hg_2Cl_2). Dans ce cas, si on n'a pas identifié l'ion Ag^+ dans la solution, il faut le rechercher dans le précipité (point 7,a).

6. *Identification de* Pb^{++}. Si l'essai de la solution ammoniacale par l'acide nitrique, effectué au point 5, a donné un résultat positif, on continue de traiter le précipité sur le filtre par l'ammoniaque jusqu'à complète élimination de AgCl (c'est-à-dire jusqu'à réaction négative de l'ion Ag^+). Cela fait, on lave le précipité à l'eau et on le traite sur le filtre avec une solution tiède à 30 % de CH_3COONH_4 après avoir fait passer le filtrat une ou deux fois à travers le même filtre. Une partie de $PbSO_4$ se dissout alors et l'ion Pb^{++} peut être identifié dans la solution obtenue par la réaction avec K_2CrO_4 ou KI. Laver le résidu sur le filtre et l'étudier comme indiqué au point 7.

7. *Dissolution des sels basiques.* Après avoir traité le précipité à l'acétate d'ammonium comme indiqué au point 6, on l'arrose sur le filtre par 10 ml de HCl 2 N chaud. Les sels basiques de bismuth (ainsi que d'antimoine et d'étain si les ions du Vème groupe sont

* Si le précipité noircit lentement, cela peut être dû à la transformation de $PbSO_4$ ou de sels basiques du bismuth en sulfures correspondants sous l'action de H_2S contenu dans l'air du laboratoire.

présents) passent en solution. Si les ions du Vème groupe analytique ne peuvent manifestement y exister, il convient d'identifier l'ion Bi^{+++} dans la solution obtenue par ses réactions caractéristiques (hydrolyse, réaction avec Na_2SnO_2 en présence d'un excès de NaOH). Dans le cas contraire on réunit cette solution au filtrat obtenu lors de la séparation du sous-groupe de l'argent par action de HCl (v. point 2).

a. Comme il a été indiqué au point 5, en cas de réaction négative de l'ion Ag^+ dans le filtrat en présence de l'ion Hg_2^{++}, il faut rechercher l'argent dans le précipité. A cet effet, on met dans une capsule de porcelaine le résidu obtenu après traitement du précipité par HCl, comme indiqué au point 7, et on le traite à chaud par une petite quantité (1 à 2 ml) d'un mélange de HNO_3 (densité relative 1,2) et de HCl (densité relative 1,19). Le mercure passe alors dans la solution à l'état de $HgCl_2$, tandis que l'argent se transforme en AgCl qui reste dans le précipité avec les sulfates des cations du IIème groupe et $PbSO_4$ (si ce dernier n'a pas été entièrement dissous lors du traitement du précipité par l'acétate d'ammonium comme indiqué au point 6). Diluer la solution à l'eau, filtrer le précipité, le laver et le traiter sur le filtre par l'ammoniaque. Identifier l'ion Ag^+ dans la solution ammoniacale comme indiqué au point 5.

Essayer le filtrat pour Hg^{++} au moyen d'une solution de $SnCl_2$. Un précipité blanc devenant gris ($Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$) confirme la présence du mercure.

b. Si, après traitement du précipité par l'ammoniaque (v. a), il reste un résidu insoluble, on essaie sa solubilité dans NaOH (à chaud). Si le résidu se dissout entièrement dans la base, il ne contient que du sulfate de plomb. Si la dissolution est incomplète, on essaie le résidu non dissous pour y rechercher les sulfates des cations du IIème groupe, comme il a été indiqué p. 181.

8. *Ajustement de l'acidité de la solution et précipitation des cations du IVème groupe par le sulfure d'hydrogène.* Pour que la précipitation des cations du IVème groupe soit assez complète, sans que le sulfure de zinc précipite, il faut obtenir la concentration la plus favorable des ions H^+, c'est-à-dire environ 0,3 M (p. 368), ce qui donne pH $\approx$ $\approx$ 0,5. A cet effet, on opère de la façon suivante. On réunit le filtrat, obtenu lors de la séparation du premier sous-groupe du IVème groupe comme indiqué au point 2, à la solution, obtenue lors de la dissolution des sels basiques comme indiqué au point 7, et on neutralise l'acide qui se trouve dans la solution à une concentration inconnue. On effectue la neutralisation avec une solution à 25 % d'ammoniaque en l'ajoutant goutte à goutte jusqu'à l'apparition d'une réaction alcaline au tournesol. Après quoi, on additionne, toujours goutte à goutte, une solution 2 N de HCl jusqu'à ce que la réaction de la solution redevienne acide par introduction de 1 ou 2 gouttes d'acide. A la solution obtenue qui est quasi neutre, on ajoute $^1/_5$ de son volume de solution 2 N de HCl, ce qui donnera à la solution l'acidité voulue. (Si à la suite de toutes ces opérations, il reste un précipité de sels basiques, non dissous dans HCl, on peut ne pas s'en occuper, puisque le passage ultérieur du courant de H_2S transformera entièrement les sels basiques en sulfures moins solubles.)

On chauffe la solution obtenue presque à ébullition, on y fait passer un courant lent de H_2S pendant 10 à 15 minutes, puis on y ajoute son volume d'eau distillée froide et on la sature de nouveau d'hydrogène sulfuré pendant 5 à 10 minutes *. Il faut vérifier si la précipitation est complète en séparant par filtration 1 ou 2 ml de solution et en ajoutant au reste du filtrat son volume d'eau sulfhydrique *fraîchement préparée* **. S'il se forme un précipité, on fait de nouveau passer H_2S à travers la solution analysée après l'avoir encore une fois diluée à l'eau. Lorsque la précipitation est complète, on filtre le précipité et le lave à l'eau sulfhydrique (pour éviter l'oxydation des sulfures par l'oxygène de l'air) contenant une petite quantité de NH_4Cl. Etudier le précipité comme indiqué au point 9.

Quant au filtrat, on fait d'abord l'essai de présence de l'ion Zn^{++}. A ces fins, on ajoute aussitôt à ~1 ml de filtrat son volume de tampon formique *** et on fait passer H_2S quelques minutes dans la solution obtenue. Un précipité blanc de ZnS soluble dans un excès de HCl indique la présence de Zn^{++}.

Effectuer la recherche ultérieure des cations des Ier, IIème et IIIème groupes dans le filtrat comme indiqué au point 14.

9. *Dissolution du précipité de sulfures et séparation de* Hg^{++}. On transfère le précipité de sulfures du IVème groupe, après lavage, dans une capsule de porcelaine, on y ajoute quelques gouttes de solution de KNO_2 pour accélérer la réaction et on le fait bouillir (*tirage*!) avec HNO_3 dilué (2 N). Tous les sulfures, sauf HgS, se dissolvent ****.

On filtre le résidu non dissous qui peut contenir HgS noir ou $Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgS$ blanc et du soufre, on le lave et on l'étudie comme

---

* L'interprétation des différentes conditions de precipitation par le sulfure d'hydrogène est donnée pp. 366-370.

** L'emploi d'eau sulfhydrique a l'avantage de garantir contre les erreurs si la précipitation est incomplète du fait de la trop grande acidité de la solution. Il est toutefois nécessaire qu'elle soit fraîchement préparée et sente fort H_2S.

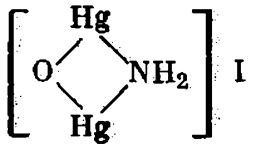
***On peut utiliser aussi l'identification de Zn^{++} par la méthode fractionnée en présence de HCl (p. 328). Mais il ne faut le faire qu'après élimination de H_2S de la solution (v. point 14) et oxydation des ions Fe^{++} (apparus lors de la réduction des ions Fe^{+++} par H_2S) par ébullition de ~1 ml de solution avec 2 ou 3 gouttes de HNO_3 concentré. Si on ne le fait pas, les ions Fe^{++} non précipités par $CaCO_3$ restent en solution et, partiellement oxydés par l'oxygène de l'air en ions Fe^{+++}, provoquent (lors du passage de H_2S) une opalescence due au soufre et ressemblant à ZnS.

**** La séparation de Hg^{++} des autres cations du IVème groupe n'est pas parfaite. Une certaine quantité de HgS se dissout dans HNO_3 surtout si le précipité de sulfures n'a pas été bien débarrassé par lavage des ions Cl^-. Les ions Hg^{++} mis en solution se retrouvent ultérieurement dans la solution contenant les ions Cu^{++} et Cd^{++}. Avec les procédés utilisés pour séparer les ions indiqués (point 13), les ions Hg^{++} précipiteront à l'état de HgS avec Cu^{++} et ne gêneront pas l'identification de Cd^{++}.

indiqué au point 10. Etudier le filtrat qui contient les ions Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++} et Pb^{++} (la partie restée non précipitée lors de l'action de HCl; v. § 66, point 2, c) comme indiqué au point 11. On peut aussi effectuer son étude par la méthode au glycérol alcalinisé, décrite au § 71, point 4.

10. *Identification de* Hg^{++}. On transfère le précipité dans une capsule de porcelaine et le dissout à chaud (*tirage*!) dans la plus petite quantité possible d'eau régale. On évapore *avec précautions* la solution jusqu'à un volume de ~1 ml (*non pas à sec*!) sinon $HgCl_2$ formé se volatiliserait. Puis on dilue à l'eau, on filtre et on recherche l'ion Hg^{++} par la réaction avec $SnCl_2$. Un précipité blanc ($Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$) devenant gris avec un excès de réactif indique la présence de Hg^{++}.

Au lieu de la méthode décrite on peut employer pour l'identification de Hg^{++} le procédé suivant. On chauffe le précipité avec un mélange de 1 à 2 ml de HCl concentré et d'une petite quantité de solution de KI. HgS se dissout avec formation de $K_2[HgI_4]$. On filtre le résidu non dissous. On fait bouillir le filtrat pour chasser H_2S, on ajoute quelques gouttes d'une solution 2 N de NH_4OH et (après refroidissement) un excès de solution concentrée (25 %) de NaOH. La formation d'un précipité rouge-brun de



indique la présence de Hg^{++}.

11. *Elimination de l'excès de* HNO_3 *et précipitation de* Pb^{++}. On ajoute à la solution obtenue par séparation de HgS (point 9) quelques millilitres d'une solution 2 N de H_2SO_4 et l'évapore dans une capsule de porcelaine (*tirage*!) jusqu'à apparition d'épaisses « fumées » blanches * de SO_3. On obtient ainsi l'élimination de HNO_3 de la solution. En sa présence on ne pourrait atteindre la précipitation complète de Pb^{++} sous forme de $PbSO_4$. Il gênerait également la séparation de Cu^{++} à l'état de cuivre métallique et l'identification de Cd^{++} sous forme de CdS. En même temps tous les nitrates sont transformés en sulfates correspondants (à cause de la moindre volatilité de H_2SO_4).

Après refroidissement, on verse avec précautions de l'eau froide dans la capsule **.

---

* Les « fumées » de SO_3 (qu'il serait plus juste d'appeler brouillard) sont de minuscules gouttelettes de H_2SO_4 qui se forment lors de la rencontre de la vapeur de SO_3 avec la vapeur d'eau contenue dans l'air. Il ne faut pas les confondre avec les vapeurs plus pâles de HNO_3 qui se dégagent en premier lieu. Au moment où apparaissent les « fumées » de SO_3, il ne reste presque plus de liquide dans la capsule.

** $PbSO_4$ est soluble dans l'acide sulfurique concentré et ne précipite donc que si on dilue la solution à l'eau.

S'il se forme un précipité de $PbSO_4$, on le sépare par filtration. A titre de vérification, on peut dissoudre le précipité dans une solution à 30 % de CH_3COONH_4 et on effectue les réactions de l'ion Pb^{++} avec K_2CrO_4 ou KI.

Procéder à l'analyse de la solution contenant les ions Cu^{++}, Cd^{++} et Bi^{+++} avec l'excès de H_2SO_4 comme indiqué au point 12.

12. *Séparation et identification de* Bi^{+++}. On verse dans la solution un excès de NH_4OH (jusqu'à odeur vive). L'ion Bi^{+++} précipite sous forme de sels basiques (blancs), alors que les ions Cu^{++} et Cd^{++} se transforment en complexes amminés $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ et $[Cd(NH_3)_4]^{++}$ et restent dans la solution. On filtre et on lave le précipité.

On identifie l'ion Bi^{+++} dans le précipité en le réduisant à l'état métallique. Pour cela, on ajoute à 3 ou 4 ml d'une solution 2 N de NaOH le quart ou le cinquième de son volume de $SnCl_2$ et on arrose le précipité sur le filtre avec cette solution de stannite Na_2SnO_2. Le noircissement du précipité confirme la présence de Bi^{+++}.

Le filtrat obtenu après précipitation de Bi^{+++} est analysé comme indiqué au point 13.

13. *Identification de* Cu^{++} *et de* Cd^{++}. La couleur bleu foncé du filtrat due au complexe $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ indique la présence de Cu^{++}. Si la coloration n'est pas nette, on recherche l'ion Cu^{++} sur une portion séparée du filtrat acidifiée avec CH_3COOH par la réaction plus sensible avec $K_4[Fe(CN)_6]$.

En l'absence d'ion Cu^{++}, on *acidule* la solution ammoniacale par une solution 2 N de HCl et on y fait passer un courant de H_2S. Un précipité jaune de CdS indique la présence de Cd^{++}.

En présence de Cu^{++}, identifier Cd^{++} de la façon suivante.

On *acidule* la solution ammoniacale par de l'acide chlorhydrique 2 N, on la chauffe et on précipite les ions Cu^{++} et Cd^{++} par H_2S. On filtre le précipité de sulfures de cuivre et de cadmium et on le traite sur le filtre par 3 à 5 ml de HCl 1 N (mélange d'une solution 2 N de HCl et d'un égal volume d'eau *) chauffé à ébullition. CdS se dissout, alors que le sulfure de cuivre, ayant un produit de solubilité beaucoup plus faible, reste sur le filtre. On dilue le filtrat à trois fois son volume d'eau et on y identifie Cd^{++} par H_2S.

14. *Préparation de la solution pour la recherche des cations des Ier, IIème et IIIème groupes.* On élimine H_2S par ébullition (*tirage*!) de la solution obtenue après filtration des sulfures des cations du IVème groupe (v. point 8), on filtre le soufre précipité, on réduit la solution par évaporation à un volume de ~20 ml. On recherche dans cette solution les cations des Ier, IIème et IIIème groupes comme indiqué p. 329 et suivantes.

---

* Il est bon de chauffer à nouveau la solution qui a passé à travers le filtre et de traiter encore une fois le précipité sur le filtre.

PROCÉDÉ AU GLYCÉROL ALCALINISÉ DES CATIONS DU DEUXIÈME SOUS-GROUPE DU IVème GROUPE

1. *Séparation de* Cd^{++} *de* Cu^{++}, Bi^{+++} *et* Pb^{++}. Dans la solution nitrique obtenue lors de la dissolution des sulfures des cations du IVème groupe (point 9), on verse du glycérol dilué à l'eau (1 : 1). On ajoute goutte à goutte une solution 6 N de NaOH jusqu'à réaction alcaline et encore 8 à 10 gouttes. En ajoutant NaOH, on agite soigneusement le contenu du tube à essai.

Les ions Cu^{++}, Bi^{+++} et Pb^{++} forment des composés complexes avec le glycérol et restent dans la solution, alors que l'ion Cd^{++} précipite sous forme de $Cd(OH)_2$. On chauffe la solution pendant une minute, puis on sépare le précipité par filtration. Pour éliminer de faibles quantités d'hydroxydes d'autres métaux (surtout de bismuth), on lave le précipité deux fois avec une solution 2 N de base dans le glycérol (2 ou 3 gouttes de glycérol pour 20 gouttes de base). A la fin, on lave une fois à l'eau et on analyse comme indiqué au point 2. Faire l'essai du filtrat comme indiqué au point 3.

2. *Identification de* Cd^{++}. On dissout le précipité lavé dans une solution 2 N de HCl, on dilue à l'eau et on fait passer le courant de H_2S. Un précipité jaune de CdS indique la présence de Cd^{++}.

Note. Si le précipité CdS par suite de l'élimination incomplète, par lavage à la soude, des hydroxydes de bismuth ou de cuivre coprécipités est foncé au lieu d'être jaune pur, il faut le filtrer et le traiter par HCl à chaud, comme indiqué au § 71. Après avoir fortement dilué la solution, on y recherche Cd^{++} par action de H_2S et le précipité obtenu a la couleur jaune citron caractéristique de CdS.

3. *Identification de* Cu^{++}, Pb^{++} *et* Bi^{+++}. On identifie les ions Cu^{++}, Pb^{++} et Bi^{+++} sur des portions séparées de la solution.

a. *Ion* Cu^{++}. La couleur bleu foncé de la solution indique la présence de Cu^{++}. Si la couleur est absente ou n'est pas nette, on acidifie une partie de la solution avec CH_3COOH et on fait agir sur elle une solution de $K_4[Fe(CN)_6]$. Un précipité brun rougeâtre de $Cu_2[Fe(CN)_6]$ indique la présence de Cu^{++}.

b. *Ion* Pb^{++}. On acidifie une autre partie du filtrat en ajoutant goutte à goutte une solution concentrée de CH_3COOH et on fait agir K_2CrO_4. Un précipité jaune de $PbCrO_4$, soluble dans les bases, indique la présence * de Pb^{++}.

c. *Ion* Bi^{+++}. On ajoute à 1 ml de $SnCl_2$ 4 à 5 ml d'une solution 2 N de NaOH et on mélange. On additionne goutte à goutte la solu-

* Si l'acide acétique est en quantité insuffisante, il peut se former un précipité jaune de chromate de bismuthyle qui est difficile à distinguer de celui de $PbCrO_4$. Mais à la différence de ce dernier, il est insoluble dans les bases et soluble dans l'acide acétique concentré.

tion alcaline étudiée à la solution de stannite de sodium Na_2SnO_2 obtenue.

La formation d'un précipité noir de bismuth métallique indique la présence de Bi^{+++}.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

1. Par quoi les cations du IVème groupe se distinguent-ils de ceux des Ier et IIème groupes? du IIIème groupe?

2. Comment le IVème groupe se divise-t-il en sous-groupes?

3. Pourquoi, à la différence des sulfures des cations du IIIème groupe, ceux des cations du IVème groupe ne se dissolvent-ils pas dans HCl et H_2SO_4 dilués? Comment réagissent-ils sous l'action de HNO_3? Etablir les équations de l'interaction de HNO_3 avec les sulfures de cuivre et de bismuth. Dans quoi peut-on dissoudre le sulfure de mercure? Equations de la réaction?

4. Quels cations seraient précipités par l'action du sulfure d'ammonium sur une solution contenant tous les cations des Ier-IVème groupes?

5. Pourquoi précipite-t-on le deuxième sous-groupe du IVème groupe par le sulfure d'hydrogène à partir de solutions acidifiées et non pas neutres?

6. Pourquoi ne conviendrait-il pas en précipitant le IVème groupe par H_2S d'acidifier la solution avec: a) de l'acide sulfurique? b) de l'acide nitrique? c) de l'acide acétique?

7. Quelle concentration des ions H^+ faut-il avoir lors de la précipitation des cations du IVème groupe par H_2S? Quelles erreurs dans la marche de l'analyse entraînerait la précipitation par le sulfure d'hydrogène avec: a) une acidité trop élevée de la solution? b) une acidité trop faible?

8. Pourquoi commence-t-on la précipitation par H_2S dans une solution chaude? Pourquoi dilue-t-on ensuite cette solution à l'eau froide?

9. Pourquoi ne peut-on pas différer longtemps la séparation du précipité de sulfures des cations du IVème groupe d'avec la solution dans laquelle ils ont précipité?

10. Quelle est l'action d'une solution ammoniacale sur AgCl? Comment identifier l'ion Ag^+ dans la solution obtenue?

11. Quelle est l'action de NH_4OH sur Hg_2Cl_2?

12. Comparer le comportement du chlorure, bromure et iodure d'argent vis-à-vis de solutions d'ammoniaque et de cyanure de potassium et expliquer la différence observée.

13. Comment sépare-t-on des autres substances présentes dans le précipité obtenu après le traitement par HCl de la solution à essayer: a) $PbCl_2$? b) $PbSO_4$? c) les sels basiques de bismuth (d'antimoine et d'étain)?

14. On fait agir sur un mélange de nitrates de tous les cations du IVème groupe: a) un excès de base forte; b) un excès d'une solution ammoniacale. Indiquer quels composés se trouveront dans le précipité et lesquels dans la solution dans chacun des deux cas considérés et illustrer la réponse par les équations des réactions.

15. Pourquoi le complexe cyané de cadmium donne-t-il par action de H_2S un précipité du sulfure correspondant, alors que le composé cyané de cuivre ne le fait pas?

16. Sur quoi est fondée la méthode au glycérol alcalinisé de l'analyse du deuxième sous-groupe du IVème groupe?

17. Que se produit-il avec le chlorure et le nitrate de bismuth quand on dilue leurs solutions à l'eau?

18. Quelle réaction utilise-t-on pour: a) identifier l'ion Bi^{+++}? b) le séparer des ions Cu^{++} et Cd^{++}?

19. Pourquoi, lors de l'analyse du deuxième sous-groupe du IVème groupe, faut-il recourir à l'évaporation de la solution avec H_2SO_4 jusqu'à apparition de « fumées » de SO_3? Qu'est-ce que ces « fumées » et de quoi témoigne leur apparition?

20. Comment s'opèrent la recherche et la séparation des ions Cu^{++} et Cd^{++} au cours de l'analyse et sur quoi cette séparation est-elle fondée?

21. Comment sépare-t-on l'ion Hg^{++} des autres cations du IVème groupe et comment l'identifie-t-on?

22. Il y a un mélange de sels solides: $AgNO_3$, $CuSO_4$, $FeCl_3$ et $KMnO_4$. Décrire les processus qui se déroulent lors de sa dissolution dans l'eau et lors de l'analyse ultérieure en les illustrant par les équations des réactions correspondantes.

CHAPITRE VI

CINQUIÈME GROUPE DES CATIONS

§ 74. Caractéristiques générales. Thiosels

Le cinquième groupe analytique comprend les ions arsenic, antimoine et étain. En outre, suivant le procédé de séparation des IVème et Vème groupes adopté dans le présent ouvrage, le cation * Hg^{++} se trouve dans le Vème groupe.

Les sulfures des métaux cités ont des produits de solubilité très faibles. Comme les sulfures des cations du IVème groupe, *ils sont insolubles dans les acides dilués et sont précipités par le sulfure d'hydrogène en milieu acide* (pH 0,5).

La différence entre le IVème groupe et le Vème groupe réside dans l'aptitude des sulfures à ce dernier à se dissoudre par Na_2S, K_2S *ou* $(NH_4)_2S$ *avec formation de thiosels* (ou *sulfosels*):

$$SnS_2 + Na_2S = \underset{\text{thiostannate de sodium}}{Na_2SnS_3}$$

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = \underset{\text{thioarsénite d'ammonium}}{2(NH_4)_3AsS_3}$$

Sous forme ionique ces équations se présentent ainsi :

$$SnS_2 + S^{--} = SnS_3^{--}$$

$$As_2S_3 + 3S^{--} = 2AsS_3^{---}$$

Les thiosels dérivent des thioacides correspondants tels que acide thiostannique H_2SnS_3, thioarsénieux H_3AsS_3. Les thioacides se ressemblent par leur composition aux oxacides des mêmes éléments, avec cette seule différence que dans les thioacides aux atomes d'oxygène sont substitués des atomes de soufre, élément analogue à l'oxygène :

Acide arsénieux	H_3AsO_3	— acide thioarsénieux	H_3AsS_3
« arsénique	H_3AsO_4	— « thioarsénique	H_3AsS_4
« antimonieux	H_3SbO_3	— « thioantimonieux	H_3SbS_3
« antimonique	H_3SbO_4	— « thioantimonique	H_3SbS_4
« stannique	H_2SnO_3	— « thiostannique	H_2SnS_3

* Pour les réactions du cation Hg^{++} v. § 69, p. 375.

Ainsi, les réactions de formation des thiosels écrites plus haut sont analogues aux réactions qui permettent d'obtenir des sels des oxacides par interaction des oxydes acides et basiques. Ainsi, la réaction

$$SnS_2 + Na_2S = Na_2SnS_3$$

est analogue à la réaction

$$SnO_2 + Na_2O = Na_2SnO_3$$

Cette comparaison des réactions montre que, *à la différence des sulfures des Ier-IVème groupes, ceux du Vème groupe ont un caractère acide nettement marqué.*

Ils peuvent être appelés thioanhydrides de thioacides, puisque ces derniers, en dégageant du sulfure d'hydrogène, forment les sulfures correspondants, de même que les oxacides donnent des anhydrides en libérant de l'eau :

$$H_2SnO_3 = H_2O + SnO_2 \qquad H_2SnS_3 = H_2S + SnS_2$$
$$2H_3AsO_3 = 3H_2O + As_2O_3 \qquad 2H_3AsS_3 = 3H_2S + As_2S_3$$

Le caractère acide des sulfures du Vème groupe est lié à la position des éléments correspondants dans le système de Mendéléev. Ils sont situés dans les groupes IV (Sn) et V (As et Sb) du système périodique, dans la deuxième moitié des grandes périodes. Ces éléments manifestent des propriétés métalloïdiques se traduisant par le caractère acide de leurs oxydes et sulfures. Dans la règle générale, le caractère acide doit être nettement marqué pour les éléments du groupe V, As et Sb, surtout à leur degré d'oxydation le plus élevé (c'est-à-dire pour As_2S_5 et Sb_2S_5). L'élément appartenant au groupe IV Sn a un caractère acide faiblement accusé. Le caractère acide n'est caractéristique que de SnS_2 où Sn est à la valence la plus élevée. Le sulfure d'étain divalent SnS est basique et ne donne donc pas de thiosels avec Na_2S et $(NH_4)_2S$.

Par conséquent, *lorsqu'on sépare le cinquième groupe du quatrième, il faut oxyder d'une manière ou de l'autre l'ion* Sn^{++} *en ion* Sn^{++++}.

La structure des couches électroniques externes des ions du Vème groupe analytique est celle des cations du IVème groupe. Le Vème groupe comprend les ions ayant : a) une couche externe de 18 ou de (18 + 2) électrons ; b) une couche externe incomplète, c'est-à-dire de transition de 8 à 18 électrons, à condition qu'il y ait des couches profondes de 18 ou de 32 électrons dont la présence renforce l'action polarisante et la polarisabilité des ions.

C'est à cause de la structure identique de leurs couches électroniques externes que les ions du IVème et du Vème groupe se comportent d'une façon analogue vis-à-vis du sulfure d'hydrogène en milieu acide, à savoir qu'ils donnent des sulfures aux produits des solubilités très faibles. Quant à la différence du carac-

tère chimique des sulfures qui est à la base de la séparation des IVème et Vème groupes analytiques, on peut, selon les recherches de N. Bloch, la rattacher à la valeur du potentiel ionique des cations de ces groupes.

On appelle *potentiel ionique* le rapport de la charge d'un ion à son rayon effectif Z/R. Le potentiel ionique peut être considéré comme la mesure approchée de la force du champ électrique créé par l'ion. Parfois, par exemple quand on compare les propriétés acido-basiques d'ions ayant la *même structure électronique externe*, les potentiels ioniques peuvent être utilisés comme critères approchés de ces propriétés. Ainsi, on voit donc dans le *Tableau 24* que pour une même structure électronique externe, les ions dont le potentiel ionique Z/R est faible, forment des sulfures basiques (ils sont donc rapportés au IVème groupe analytique des cations). Par contre, les ions possédant un potentiel Z/R plus élevé donnent des sulfures acides (thioanhydrides) solubles dans les bases fortes et les solutions de sulfures des métaux alcalins [Na_2S, $(NH_4)_2S$, etc.] avec formation de thiosels; ils sont rangés dans le Vème groupe analytique.

Tableau 24

Action du potentiel ionique Z/R sur le caractère chimique des sulfures des ions du IVème et du Vème groupe

Ions	Structure de la couche électronique externe (nombre d'électrons)	Potentiel ionique Z/R	Caractère chimique des sulfures	Groupe analytique
Au^+, Ag^+, Cu^+, Hg^{++}, Cd^{++} (Zn^{++}) *	18	0,7-2,4	basique	IVème
Sn^{IV}, Ge^{IV}, Sb^{V}, As^{V}	18	5,4-10,6	acide	Vème
Pb^{++}, Sn^{++}, Bi^{+++}	18+2	1,5-2,9	basique	IVème
Sb^{III}, As^{III}	18+2	3,3-4,4	acide	Vème

* Le cation Zn^{++}, rangé pour des considérations pratiques dans le IIIème groupe analytique, est en réalité un élément de transition entre le IIIème et le IVème groupe tant par la structure de sa couche électronique externe et sa position dans le système périodique, que par sa propriété de précipiter par du sulfure d'hydrogène en milieu acide (pH 2).

De tout ce qui a été dit sur les propriétés des sulfures du Vème groupe analytique, il résulte que deux opérations différentes sont nécessaires pour séparer ce groupe des autres:

a. Séparation des cations des Ier, IIème et IIIème groupes par action du sulfure d'hydrogène en milieu acide (pH 0,5), les ions du Vème groupe précipitent en même temps que les cations du deuxième sous-groupe du IVème groupe.

b. Séparation du IVème groupe par traitement du mélange de sulfures précipités des IVème et Vème groupes par n'importe quel réactif agissant sur les sulfures du Vème groupe avec formation de thiosels. Les sulfures du IVème groupe restent dans le précipité et se séparent ainsi de ceux du Vème groupe.

Les ions du Vème groupe n'étant séparés du mélange de cations des autres groupes qu'après la deuxième opération, on considère comme réactif général celui qui dissout les sulfures du Vème groupe avec formation de thiosels. Dans la pratique de l'analyse, on emploie à cet effet différentes substances. Par exemple, on utilise souvent le polysulfure * d'ammonium $(NH_4)_2S_2$ qui, étant un oxydant, est susceptible d'oxyder SnS en SnS_2 qui se dissout avec formation de thiosels :

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = SnS_2 + (NH_4)_2S$$

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$

Toutefois, l'emploi de $(NH_4)_2S_2$ présente certains inconvénients :

a) dissolution partielle de CuS et HgS ;

b) contamination du précipité de sulfures par le soufre formé par destruction de l'excès de $(NH_4)_2S_2$ lors de l'acidification ultérieure de la solution :

$$(NH_4)_2S_2 + 2CH_3COOH = 2CH_3COONH_4 + H_2S\uparrow + S\downarrow$$

c) obtention avec $(NH_4)_2S_2$ d'un mélange difficile à séparer par filtration.

Nous utiliserons en tant que réactif général du Vème groupe le sulfure de sodium Na_2S (*contenant* NaOH *pour abaisser le degré d'hydrolyse*).

Comparé au sulfure d'ammonium qui est hydrolysé pratiquement à fond en solution aqueuse, le sulfure de sodium, sel qui dérive du même acide (H_2S) mais d'une base plus forte, subit beaucoup moins l'hydrolyse (surtout en présence de soude caustique). Aussi la solution de Na_2S contient-elle des ions S^{--} à une concentration plus élevée que les solutions de $(NH_4)_2S$ ou de $(NH_4)_2S_2$.

Mais HgS se dissout également dans les solutions contenant les ions S^{--} à des concentrations encore plus fortes avec formation de thiosels :

$$HgS + Na_2S = Na_2HgS_2 \quad \text{ou} \quad HgS + S^{--} = HgS_2^{--}$$

Par conséquent, sous l'action de Na_2S l'ion Hg^{++}, sous forme de l'anion HgS_2^{--}, passe entièrement dans la solution contenant les

---

* Les *polysulfures* sont des sels correspondant à différents hydrogènes polysulfurés : H_2S_2, H_2S_3, etc. Le réactif employé dans la pratique ne correspond pas exactement à la formule $(NH_4)_2S_2$, mais représente un mélange de polysulfures différents, de $(NH_4)_2S_2$ à $(NH_4)_2S_9$. On l'obtient par dissolution du soufre dans le sulfure d'ammonium $(NH_4)_2S$, et il contient toujours un excès de ce dernier.

thiosels des éléments du Vème groupe. Au contraire, si on emploie $(NH_4)_2S_2$ comme réactif général, la plus grande partie de Hg^{++} reste dans le précipité avec les cations du IVème groupe *.

Il est clair que, comme dans le cas des oxydes, la limite nette entre les sulfures basiques et les sulfures acides ne peut être fixée parce que certains d'entre eux se comportent différemment selon les conditions.

Les éléments As, Sb et Sn possèdent chacun deux degrés d'oxydation :

As_2O_3 anhydride arsénieux	As_2O_5 anhydride arsénique	Sb_2O_3 anhydride antimonieux	Sb_2O_5 anhydride antimonique
	SnO protoxyde d'étain	SnO_2 oxyde d'étain	

Selon la position de ces éléments dans le système périodique, leurs hydroxydes manifestent le caractère tantôt basique (Sn), tantôt acide (As, Sb), mais toujours ils sont amphotères dans telle ou telle mesure. Par exemple, l'hydroxyde d'étain divalent $Sn(OH)_2$ (ou H_2SnO_2) se dissout dans les acides et dans les bases (dans ce dernier cas avec formation de stannites) :

$$Sn(OH)_2 + 2H^+ = Sn^{++} + 2H_2O$$

$$H_2SnO_2 + 2OH^- = SnO_2^{--} + 2H_2O$$

C'est ainsi qu'en solution acide, l'étain divalent est présent surtout sous forme de cations Sn^{++}, tandis qu'en solution alcaline, il donne, en conformité à la dissociation des stannites, principalement des anions SnO_2^{--}. De même, l'étain tétravalent peut exister en solution soit à l'état de cations Sn^{++++}, ou plus exactement d'ions complexes $[SnCl_6]^{--}$ (en solution acidifiée de $SnCl_4$), soit à l'état d'anions SnO_3^{--} (dans les stannates, sels d'acide métastannique H_2SnO_3).

Les composés correspondants de l'arsenic et de l'antimoine ont à peu près le même caractère. L'arsenic en tant qu'élément de la rangée impaire du groupe V du système périodique, se rapproche beaucoup des métalloïdes que des métaux. Ses oxydes As_2O_3 et As_2O_5 correspondent à l'acide arsénieux H_3AsO_3 et à l'acide arsénique H_3AsO_4. Ces acides et leurs sels (arsénites et arséniates) sont les composés de l'arsenic les plus communs et, au cours de l'analyse, on

* On emploie parfois comme réactif général du Vème groupe NaOH ou KOH qui dissolvent bien les sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain tétravalent, mais qui ne peuvent dissoudre les sulfures du IVème groupe. L'inconvénient consiste toutefois en ce que HgS peut se dissoudre partiellement et, d'autre part, rester partiellement dans le précipité.

a généralement affaire surtout aux anions AsO_3^{---} et AsO_4^{---}. Etant donné que l'arsenic peut être précipité par le sulfure d'hydrogène sous forme de sulfures, il est logique cependant d'admettre qu'en vertu du caractère amphotère des hydroxydes correspondants de H_3AsO_3 et H_3AsO_4, les solutions de sels d'arsenic contiennent aussi les cations As^{+++} et As^{++++} se trouvant en équilibre avec ces anions (§ 45). Par exemple:

$$AsO_3^{---} + 6H^+ \rightleftarrows As^{+++} + 3H_2O$$

Mais la concentration des cations As^{+++} est si faible dans les solutions neutres d'arsénites que le produit de solubilité de As_2S_3 n'est pas atteint lors de l'action de H_2S et le précipité ne se forme pas.

Par contre, si on acidifie la solution, l'équilibre est déplacé à droite et As_2S_3 précipite.

L'antimoine se comporte de façon analogue à l'arsenic. Ce comportement des ions arsenic et antimoine vis-à-vis de H_2S permet de les étudier avec les cations et non avec les anions. Ainsi, la *précipitation des ions du Vème groupe par le sulfure d'hydrogène ne se produit qu'en milieu acide.* Outre le déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation des cations As^{+++}, Sb^{+++}, etc., l'addition d'acides favorise la coagulation des sulfures du Vème groupe qui ont tendance à donner facilement des solutions colloïdales.

En milieu neutre et, à plus forte raison, en milieu alcalin, le sulfure d'hydrogène ne précipite pas les sulfures du Vème groupe. Ceux-ci ne sont naturellement pas non plus précipités par un excès de $(NH_4)_2S$ ou de Na_2S, car il se produit alors des solutions des thiosels correspondants. A la différence du Vème groupe, les sulfures du IVème groupe sont précipités tant par le sulfure d'hydrogène que par ses sels solubles.

§ 75. Action du réactif général

La séparation complète du Vème groupe de cations des autres groupes ne s'obtient pas en précipitant ce groupe à l'état de composés peu solubles mais en traitant le mélange de sulfures du IVème et du Vème groupe par une solution de Na_2S qui dissout les sulfures du Vème groupe, tandis que ceux du IVème groupe restent dans le précipité. Aussi Na_2S est-il appelé un réactif général de ce groupe.

Faire des expériences nécessaires pour obtenir les sulfures du Vème groupe et étudier leurs propriétés, en particulier leur comportement vis-à-vis du sulfure de sodium.

1. *Arsenic.* a. *Arsenic trivalent.* A 4 ou 5 ml de solution de Na_3AsO_3 ou de K_3AsO_3 (*très toxiques*!) on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide et on fait passer H_2S dans la solution. Il se forme un précipité jaune de As_2S_3.

La réaction peut être représentée par les équations *

$$2AsO_3^{---} + 12H^+ \rightleftarrows 2As^{+++} + 6H_2O$$
$$2As^{+++} + 3H_2S = As_2S_3 + 6H^+$$
$$2AsO_3^{---} + 6H^+ + 3H_2S = As_2S_3 \downarrow + 6H_2O$$

L'équation s'écrit sous forme moléculaire

$$2Na_3AsO_3 + 6HCl + 3H_2S = As_2S_3 \downarrow + 6NaCl + 6H_2O$$

On filtre le précipité de As_2S_3 obtenu et on le divise en 4 parties égales. On met une de côté pour des expériences ultérieures (action de HNO_3, voir ci-dessous) et on fait agir sur la deuxième Na_2S, sur la troisième NaOH ou NH_4OH et sur la quatrième $(NH_4)_2CO_3$.

Dans les trois cas, le précipité se dissout** :

$$As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3$$
$$As_2S_3 + 6NaOH = Na_3AsS_3 + Na_3AsO_3 + 3H_2O$$
$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3AsO_3 + 3CO_2 \uparrow$$

Ecrire les équations ioniques correspondant à ces réactions.

Par dissolution dans les bases, il se forme, outre AsS_3^{---}, l'anion arsénite AsO_3^{---}. La solubilité de As_2S_3 (et de As_2S_5) dans $(NH_4)_2CO_3$ est une propriété très importante qui permet de distinguer ces corps des autres sulfures du Vème groupe. Cette propriété peut être utilisée pour séparer l'arsenic en cours d'analyse. La cause de cette différence réside en ce que, au pH relativement faible de 9,13 dû au carbonate d'ammonium (v. *Tableau 15*, p. 229), seuls des sulfures aux fonctions acides fortement marquées peuvent donner des thiosels. Les sulfures de As qui est un élément de la rangée impaire du groupe V du système périodique et, de plus, d'une masse atomique inférieure à celle de l'antimoine, sont justement les plus acides de ceux que nous avons étudiés.

Une autre particularité importante des sulfures de As est leur insolubilité dans HCl concentré. Nous utiliserons cette propriété pour séparer l'arsenic de l'antimoine et de l'étain. On peut dissoudre As_2S_3 dans HNO_3 concentré ou dans l'eau régale. On le vérifie expérimentalement en utilisant la portion restante du précipité de As_2S_3 et en effectuant la réaction à chaud.

Dans le cas de HNO_3, la réaction a pour équation ***

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO \uparrow$$

ou

$$3As_2S_3 + 10H^+ + 28NO_3^- + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9SO_4^{--} + 28NO \uparrow$$

---

* V. § 74.

** Conserver les solutions obtenues pour des expériences ultérieures.

*** Cette équation a été donnée p. 261.

As_2S_3 se transforme aisément en AsO_4^{---} si on le chauffe avec un mélange d'une base (ou de carbonate d'ammonium) et d'eau oxygénée :

$$As_2S_3 + 14H_2O_2 + 6(NH_4)_2CO_3 = 2(NH_4)_3AsO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 14H_2O + 6CO_2 \uparrow$$

Une propriété commune très importante des thiosels est leur aptitude à se décomposer par action des acides avec séparation du dépôt de sulfures. Effectuer cette réaction avec une solution de Na_3AsS_3 obtenue par action de Na_2S sur le sulfure d'arsenic.

Le comportement des thiosels vis-à-vis des acides s'explique par l'instabilité des thioacides libres qui, dégagés de leurs sels, se décomposent aussitôt en thioanhydride correspondant et en H_2S :

$$2Na_3AsS_3 + 6HCl = 2H_3AsS_3 + 6NaCl$$

$$2H_3AsS_3 = As_2S_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$$

ou sous forme ionique :

$$2AsS_3^{---} + 6H^+ = As_2S_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$$

Par action des acides sur un mélange arsénite + thioarsénite, obtenu en traitant le précipité de As_2S_3 par une base ou par le carbonate d'ammonium, a lieu la réaction

$$AsS_3^{---} + AsO_3^{---} + 6H^+ = As_2S_3 \downarrow + 3H_2O$$

b. *Arsenic pentavalent.* Dans les solutions modérément acidifiées d'arséniates, par exemple Na_2HAsO_4 (*poison violent*) et à froid le sulfure d'hydrogène reste longtemps sans donner de précipité. La liqueur commence à se troubler peu à peu et il se forme à la fin un précipité jaune de As_2S_3.

Cette réaction peut être expliquée par le fait que les propriétés acides de H_3AsO_4 sont plus fortement accusées et les propriétés basiques beaucoup moins que celles de H_3AsO_3, de sorte que l'équilibre

$$AsO_4^{---} + 8H^+ \rightleftarrows As^{+++++} + 4H_2O$$

est fortement déplacé à gauche. Une acidification modérée de la solution ne peut créer une concentration d'ions As^{+++++} telle que le produit de solubilité de As_2S_5 puisse être dépassé ; aussi ce dernier ne précipite-t-il pas par H_2S. En même temps, H_2S, conformément à la place du couple S/S^{--} dans le *Tableau* des potentiels d'oxydoréduction ($E_0 = -0{,}51$ V), est capable de réduire l'ion AsO_4^{---} ($E_0 = +0{,}57$ V) en AsO_3^{---} selon l'équation

$$AsO_4^{---} + H_2S = AsO_3^{---} + H_2O + S \downarrow$$

Nous avons vu plus haut que, à la différence de AsO_4^{---}, l'ion AsO_3^{---} donne par acidification une quantité suffisante de cations As^{+++} et que, par conséquent, au fur et à mesure que AsO_4^{---} est

réduit, il doit se produire la réaction

$$2AsO_3^{---} + 6H^+ + 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 6H_2O$$

Nous obtenons l'équation globale de la réaction en multipliant la première équation par 2 et en additionnant membre à membre avec la deuxième :

$$2AsO_4^{---} + 6H^+ + 5H_2S = As_2S_3\downarrow + 2S\downarrow + 8H_2O$$

Le sulfure d'hydrogène réduit très lentement AsO_4^{---} en AsO_3^{---}. Pour accélérer la réaction, on effectue la précipitation en chauffant à 70° environ. Il est bon, de plus, d'ajouter à la solution 1 ou 2 gouttes de catalyseur, une solution * de NH_4I. Le rôle de celui-ci consiste en ceci : par action des ions I^- sur AsO_4^{---}, ce dernier est réduit *rapidement* en AsO_3^{---} :

$$AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+ = AsO_3^{---} + I_2 + H_2O$$

Mais comme I_2 ($E_0 = +0{,}54$ V) est situé dans le *Tableau* des potentiels d'oxydo-réduction beaucoup plus bas que le couple S/S^{--}, il réagira avec H_2S au fur et à mesure de sa formation et sera de nouveau réduit en I^- :

$$I_2 + H_2S = 2I^- + 2H^+ + S\downarrow$$

Les ions I^- sont donc entièrement régénérés et ne sont pas dépensés dans la réaction. Mais la réaction s'accélère fortement en leur présence, car elle passe par les différents stades indiqués ci-dessus qui vont beaucoup plus vite que l'interaction directe de AsO_4^{---} et de H_2S.

Par action de H_2S sur le sel de H_3AsO_4, on peut obtenir également As_2S_5 si on effectue la précipitation à froid ** par un courant rapide de H_2S et en présence d'un excès de HCl concentré. On sait que celui-ci favorise la transformation de l'anion AsO_4^{---} en cation As^{+++++}. La réaction est relativement rapide. Le sulfure d'arsenic (V) se présente comme un précipité jaune qui réagit vis-à-vis de tous les réactifs cités ci-dessus de la même façon que As_2S_3 :

$$As_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_4$$

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3AsS_4 + (NH_4)_3AsO_3S + 3CO_2\uparrow$$

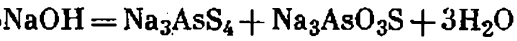
$(NH_4)_3AsO_3S$ est ce qu'on appelle *oxysulfosel* qui se distingue de $(NH_4)_3AsO_4$ par le fait que dans sa molécule un atome de soufre est substitué à un atome d'oxygène.

---

* En l'absence de NH_4I, on peut utiliser une solution alcoolique d'iode. Quand on fait agir le sulfure d'hydrogène, I_2 est aussitôt réduit en ions I^-.

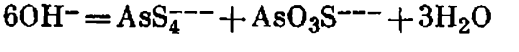
** A chaud, une partie des ions AsO_4^{---} est réduite en AsO_3^{---} et on obtient un mélange de As_2S_3 et de As_2S_5.

Les bases donnent aussi des oxysulfosels avec As_2S_5 :



$$As_2S_5 + 6NaOH = Na_3AsS_4 + Na_3AsO_3S + 3H_2O$$

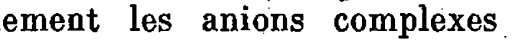
ou



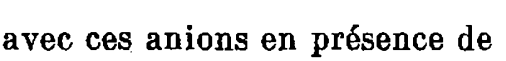
$$As_2S_5 + 6OH^- = AsS_4^{---} + AsO_3S^{---} + 3H_2O$$

2. *Antimoine.* Les solutions chlorhydriques de $SbCl_3$ et de $SbCl_5$ contiennent principalement les anions complexes $[SbCl_6]^{---}$ et $[SbCl_6]^-$.

La réaction de H_2S avec ces anions en présence de HCl se déroule ainsi :

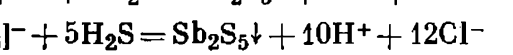


$$2[SbCl_6]^{---} + 3H_2S = Sb_2S_3\downarrow + 6H^+ + 12Cl^-$$



$$2[SbCl_6]^- + 5H_2S = Sb_2S_5\downarrow + 10H^+ + 12Cl^-$$

Les précipités formés sont de couleur rouge-orangé. Ils sont solubles dans Na_2S et dans les bases fortes, mais non dans $(NH_4)_2CO_3$ (différence avec As) :



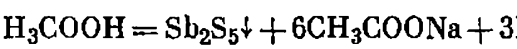
$$Sb_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3SbS_4$$

$$Sb_2S_5 + 6NaOH = Na_3SbS_4 + Na_3SbO_3S + 3H_2O$$

Les thiosels d'antimoine sont décomposés par les acides :

$$2Na_3SbS_4 + 6CH_3COOH = Sb_2S_5\downarrow + 6CH_3COONa + 3H_2S\uparrow$$

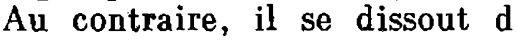
A la différence des sulfures d'arsenic, ceux d'antimoine se dissolvent si on les chauffe avec HCl. Sb^V est alors réduit en Sb^{III} :



$$Sb_2S_5 + 12HCl = 2H_3[SbCl_6] + 3H_2S\uparrow + 2S\downarrow$$

3. *Etain.* L'action de H_2S en présence de HCl sur une solution de $SnCl_2$ donne un précipité brun foncé de SnS. A la différence des autres sulfures du Vème groupe, SnS *a un caractère basique et il est insoluble dans* Na_2S. Au contraire, il se dissout dans $(NH_4)_2S_2$, car SnS est oxydé par le polysulfure en SnS_2 qui donne un thiosel (v. p. 405).

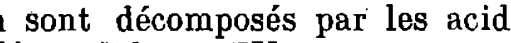
Sous l'action de H_2S sur une solution de $SnCl_4$ acidifiée par HCl, solution qui contient des anions complexes $[SnCl_6]^{--}$, on obtient un précipité jaune de SnS_2, soluble dans Na_2S et dans les bases, mais insoluble dans $(NH_4)_2CO_3$ (différence avec As) :



$$SnS_2 + Na_2S = Na_2SnS_3$$

Les thiosels d'étain sont décomposés par les acides avec formation d'un dépôt de sulfure d'étain (IV).

De même que les sulfures d'antimoine, SnS_2 se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré avec formation d'acide complexe stannihexachlorhydrique $H_2[SnCl_6]$ (différence avec As):



$$SnS_2 + 6HCl = H_2[SnCl_6] + 2H_2S\uparrow$$

4. *Mercure.* L'ion Hg^{++} forme avec H_2S un précipité noir de HgS (§ 66). Il est caractérisé par son *insolubilité* dans HNO_3 (à la différence de tous les autres sulfures des IVème et Vème groupes). On utilise souvent ce fait pour séparer le sulfure de mercure (II) des sulfures du IVème groupe.

On peut dissoudre HgS dans l'eau régale ou dans un mélange de HCl concentré et de KI. Dans ce dernier cas, la réaction a pour équation

$$HgS + 2HCl + 4KI = K_2[HgI_4] + 2KCl + H_2S\uparrow$$

ou

$$HgS + 2H^+ + 4I^- = [HgI_4]^{--} + H_2S\uparrow$$

Par ses propriétés, le sulfure mercurique occupe une position intermédiaire entre les sulfures du IVème et du Vème groupe. De même que les sulfures du IVème groupe, HgS est insoluble dans $(NH_4)_2S$ et $(NH_4)_2S_2$ dont les solutions contiennent relativement peu d'ions S^{--}, ce qui s'explique par leur hydrolyse poussée qui conduit à la formation d'ions HS^-. Par contre, le sulfure de sodium qui est bien moins hydrolysé, dissout le sulfure mercurique avec formation d'un thiosel :

$$HgS + Na_2S = Na_2HgS_2$$

De même que les thiosels des autres éléments du Vème groupe, le thiosel mercurique est décomposé par les acides avec dépôt d'un précipité de HgS :

$$Na_2HgS_2 + 2HCl = HgS\downarrow + 2NaCl + H_2S\uparrow$$

$$HgS_2^{--} + 2H^+ = HgS\downarrow + H_2S\uparrow$$

Puisque nous utilisons Na_2S pour séparer le Vème groupe du IVème, l'ion Hg^{++} doit être classé dans le Vème groupe.

§ 76. Réactions des ions arsenic

Comme on l'a déjà indiqué, l'arsenic trivalent se trouve en solution surtout à l'état d'anions AsO_3^{---} ou AsO_3^- (anion métaarsénite). Si on acidifie les solutions contenant ces anions, il se forme une quantité notable de cations As^{+++}.

L'arsenic pentavalent donne presque exclusivement des anions AsO_4^{---} (ou $HAsO_4^{--}$). Tous ces ions sont incolores.

Les composés d'arsenic sont très toxiques !

Réactions de l'ion arsénite AsO_3^{---}

1. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ donne avec l'ion AsO_3^{---} un précipité jaune de Ag_3AsO_3 :

$$AsO_3^{---} + 3Ag^+ = Ag_3AsO_3\downarrow$$

Le précipité est soluble dans HNO_3 et dans NH_4OH. Dans ce dernier cas, il se forme un ion complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$.

2. Une *solution d'iode* I_2 oxyde l'ion AsO_3^{---} en AsO_4^{---}, par suite de cette oxydation la coloration brune caractéristique des solutions d'iode disparaît. La réaction se déroule ainsi :

$$AsO_3^{---} + I_2 + H_2O \rightleftarrows AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+$$

(décoloration caractéristique des solutions d'iode).

Comme le potentiel d'oxydo-réduction du couple AsO_4^{---}/AsO_3^{---} ($E_0 = +0{,}57$ V) est supérieur à celui du couple $I_2/2I^-$ ($E_0 = +0{,}54$ V), la réaction a tendance à s'effectuer de droite à gauche. Pour déplacer l'équilibre dans l'autre sens, on fixe les ions H^+ par addition de $NaHCO_3$. Le potentiel d'oxydo-réduction du couple AsO_4^{---}/AsO_3^{---} diminue dans ce cas et devient inférieur à celui du couple $I_2/2I^-$ (§ 63).

On ajoute à une solution de $NaAsO_2$ un peu de $NaHCO_3$ solide * et, après dissolution, on additionne goutte à goutte la solution d'iode. On observe la décoloration de l'iode.

L'anion AsO_3^{---} peut également réduire d'autres oxydants, par exemple des solutions de chlore, de brome.

Réactions de l'ion arséniate AsO_4^{---}

1. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ forme avec l'ion AsO_4^{---} un précipité brun chocolat (différence avec AsO_3^{---}) caractéristique de Ag_3AsO_4, soluble dans HNO_3 et dans NH_4OH :

$$3Ag^+ + AsO_4^{---} = Ag_3AsO_4\downarrow$$

2. L'*iodure de potassium* KI est oxydé par l'ion arséniate en I_2 libre, la solution prend alors une teinte brune :

$$AsO_4^{---} + 2I^- + 2H^+ \rightleftarrows AsO_3^{---} + I_2 + H_2O$$

Cette réaction est l'inverse de celle, étudiée plus haut, entre I_2 et les ions AsO_3^{---} ; pour que l'équilibre soit déplacé à droite, il faut non pas la fixation des ions H^+, mais au contraire leur présence dans la solution à la concentration la plus élevée possible.

On doit donc effectuer la réaction en présence de HCl concentré.

Si on ajoute à la solution du benzène dans lequel I_2 est plus soluble que dans l'eau et qu'on l'agite, une grande partie de l'iode passe dans la couche de benzène qui prend alors une coloration violette caractéristique de l'iode.

3. Les *sels de magnésium* en présence de NH_4OH et NH_4Cl donnent un précipité cristallisé blanc de $MgNH_4AsO_4$, soluble dans les acides,

* On ne peut le remplacer par Na_2CO_3, car ce dernier décolore I_2 même en l'absence de AsO_3^{---} :

$$3I_2 + 3Na_2CO_3 = NaIO_3 + 5NaI + 3CO_2\uparrow$$

mais pratiquement insoluble dans une solution à 2,5 % d'ammoniaque :

$$MgCl_2 + NH_4OH + Na_2HAsO_4 = MgNH_4AsO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$$

La réaction est analogue à celle de l'ion Mg^{++} étudiée plus haut (v.p. 105), à cette seule différence que, au lieu de l'ion PO_4^{---}, on a ici l'ion AsO_4^{---} qui lui est très semblable.

Pour effectuer la réaction, on mélange la solution d'arséniate avec son volume de mixture magnésienne * et s'il le faut, on laisse reposer la solution.

4. Le *réactif molybdique* (solution de molybdate d'ammonium $(NH_4)_2MoO_4$ dans HNO_3) donne avec les solutions d'arséniates un précipité cristallisé jaune d'arsénimolybdate d'ammonium $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$.

La réaction peut être représentée par l'équation **

$$AsO_4^{---} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{--} + 24H^+ = (NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]\downarrow + 10H_2O$$

Le précipité se dissout bien dans un excès d'arséniate avec formation d'un anion complexe. Aussi, pour effectuer cette réaction, *faut-il ajouter une quantité relativement grande de réactif.*

Pour réaliser l'expérience, on ajoute à 1 ml de solution d'arséniate ~5 ml de réactif molybdique, ainsi qu'une petite quantité de NH_4NO_3 solide (qui augmente la sensibilité de la réaction grâce à l'effet des ions communs NH_4^+) et on chauffe quelques minutes.

Le précipité n'est pas soluble dans l'acide nitrique, mais il se dissout bien dans les bases fortes et dans l'ammoniaque. L'ion PO_4^{---} donne un précipité de composition analogue : phosphomolybdate d'ammonium $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$, avec cette seule différence que celui-ci se forme à froid, alors que pour précipiter $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$, il faut chauffer la solution presque à ébullition.

5. *Réduction des composés de* As^{III} *et* As^{V} *en* AsH_3. Pour rechercher de petites quantités d'arsenic dans différents corps, on emploie souvent la réaction extrêmement sensible de réduction des composés de As^{III} et As^{V} en arséniure d'hydrogène gazeux.

La formation de AsH_3 peut être établie par différents procédés dont le plus commode est le noircissement d'un papier imprégné de nitrate d'argent. Ce noircissement résulte de la réduction des ions Ag^+ en argent métallique par l'arséniure d'hydrogène.

a. La *réduction en milieu acide* (méthode de Tananaev) s'effectue de la façon suivante. On introduit dans un creuset de 1 à 2 ml de solu-

* Mélange de $MgCl_2$, NH_4Cl et NH_4OH (v. *Appendice I*, p. 565).

** L'équation donnée ci-dessus est un peu simplifiée. En réalité, le précipité contient encore 4 molécules de H_2O qui donne avec les ions H^+ des ions hydronium $(H_3O)^+$. La formule développée de l'arsénimolybdate d'ammonium est alors : $(NH_4)_3(H_3O)_4[As(Mo_2O_7)_6]$.

tion de HCl et on pose le creuset sur une feuille de papier-filtre. On imprègne le papier (à côté du creuset) avec une goutte de solution de $AgNO_3$, on met ensuite dans le creuset une grenaille de magnésium (ou de zinc *) métallique et on recouvre aussitôt le creuset et la tache humide du papier avec un petit entonnoir dont la tige est scellée (ou bien bouchée avec un tampon de coton). Au bout de quelques minutes, on examine le papier: s'il n'a pas noirci, les réactifs sont purs et on peut passer à la recherche de l'arsenic.

A ces fins, on recommence l'expérience décrite ci-dessus en mettant dans le creuset, outre HCl et le magnésium (ou le zinc), une *très petite quantité* (2 à 3 gouttes) de solution où l'on recherche l'arsenic **. En présence d'arsenic, le papier noircit rapidement par suite de la réduction des ions Ag^+ en métal par AsH_3 qui se dégage.

Equations des réactions:

dans le creuset:

$$AsO_3^{---} + 9H^+ + 3Mg = AsH_3\uparrow + 3Mg^{++} + 3H_2O$$

sur le papier:

$$AsH_3 + 6Ag^+ + 3H_2O = 6Ag\downarrow + H_3AsO_3 + 6H^+$$

Dans ces mêmes conditions l'antimoine forme de l'antimoniure d'hydrogène gazeux SbH_3, qui provoque aussi le noircissement du papier imprégné de nitrate d'argent. En outre, il faut éviter la présence de sulfures, car l'hydrogène sulfuré qui se dégage lors de l'action de HCl sur ceux-ci, entraînerait le noircissement du papier par formation de Ag_2S.

b. La *réduction en milieu basique* se fait de la même façon, avec cette seule différence qu'on utilise au lieu de HCl une solution de NaOH concentrée (20 à 25 %) et au lieu de magnésium de la poudre d'aluminium ou de zinc ***. Si on emploie la poudre de zinc, la réaction s'écrit:

$$AsO_3^{---} + 3Zn + 3OH^- = AsH_3\uparrow + 3ZnO_2^{--}$$

En milieu alcalin, seuls les ions AsO_3^{---} sont réduits en AsH_3, mais pas les ions AsO_4^{---}. Ainsi, il faut d'abord réduire les ions AsO_4^{---} en ions AsO_3^{---} par action de KI en présence de H_2SO_4. L'iode formé dans la réaction est éliminé par évaporation à sec de la solution (ou jusqu' à dégagement de « fumées » de SO_3). Après quoi, le résidu d'évaporation est traité par un excès de base et par la poudre d'aluminium ou de zinc comme décrit ci-dessus. En milieu

* Si on emploie Zn, il faut prendre HCl concentré.

** Il ne faut pas oublier que, comme les autres composés de l'arsenic, AsH_3 est très toxique.

*** Dans ce dernier cas, il faut chauffer la solution dans un creuset. Naturellement, il faut vérifier au préalable la pureté des réactifs.

alcalin, l'antimoine n'est pas réduit par ces métaux et ne gêne pas la réaction.

6. La *réduction de* As^{III} *et* As^{V} *en arsenic libre* peut être effectuée par action d'une solution saturée de $SnCl_2$ dans HCl concentré :

$$2As^{+++} + 3Sn^{++} = 2As\downarrow + 3Sn^{++++}$$

On peut identifier l'arsenic en présence d'autres cations à l'aide de cette réaction si on opère de la façon suivante. On met dans un creuset quelques gouttes de solution obtenue après séparation du sous-groupe de l'argent par action de HCl, et on ajoute par petites quantités des solutions de NH_4OH, de H_2O_2 et de $MgCl_2$. L'eau

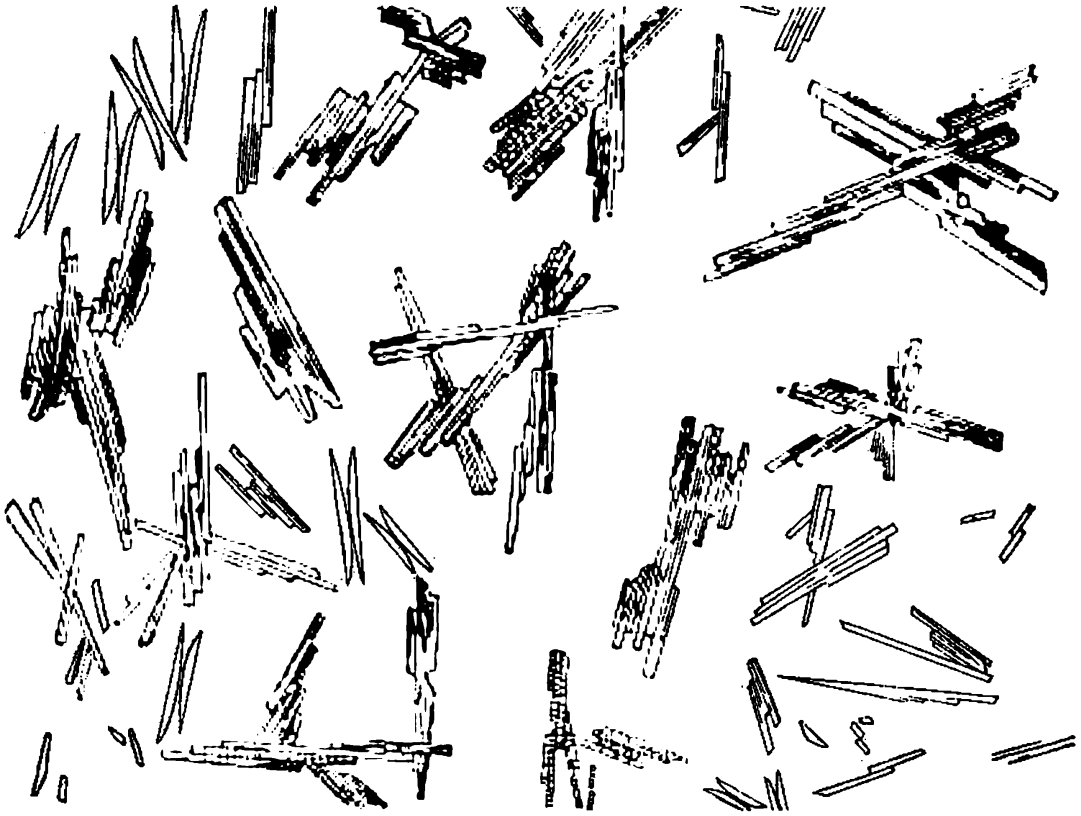


Fig. 40. Cristaux de $CaNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$

oxygénée oxyde les composés de l'arsenic trivalent en AsO_4^{---} qui forme avec l'ammoniaque et le sel de magnésium un précipité $MgNH_4AsO_4$. On évapore lentement la solution à sec et on calcine fortement pour obtenir la volatilisation (*hotte à tirage forcé* !) de $HgCl_2$ pouvant être présent et qui masquerait la réaction. La calcination transforme $MgNH_4AsO_4$ en pyroarséniate de magnésium $Mg_2As_2O_7$, non volatil, qui reste dans le creuset. On fait agir sur le résidu sec après refroidissement quelques gouttes de solution saturée de $SnCl_2$ dans HCl concentré et on chauffe légèrement. En présence

d'arsenic, on observe le brunissement de la solution ou la formation d'un précipité noir d'arsenic élémentaire.

Il faut utiliser comme réactif une solution de $SnCl_2$ dans l'acide chlorhydrique concentré, car la réduction en As se produit seulement pour les cations As^{+++++} et As^{+++} qui ne se forment à des concentrations suffisantes qu'en milieu fortement acide (v.p. 409).

7. *Réactions microcristalloscopiques.* a. Il est bon d'effectuer la réaction de formation de cristaux de $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$, étudiée plus haut, comme réaction microcristalloscopique de l'ion AsO_4^{---}. Pour cela, on réunit sur un porte-objet une goutte de solution d'arséniate étudiée avec une goutte de mixture magnésienne et on examine les cristaux formés au microscope. Ils ont la même forme que les cristaux de $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (v. fig. 12 et 13).

La réaction permet d'identifier 0,05 μg de As. Dilution limite: 1 : 20 000.

L'ion AsO_3^{---} peut également former des cristaux analogues si sa concentration dépasse 0,5 à 1 %.

b. On met dans une goutte de solution ammoniacale d'arséniate de petits cristaux d'acétate de calcium $(CH_3COO)_2Ca$ et on les couvre avec une lamelle pour protéger contre l'action de CO_2 atmosphérique. Il se forme d'abord un précipité amorphe, qui donne rapidement naissance à des cristaux de $CaNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$ (fig. 40). Limite de sensibilité: 0,035 μg de As. Dilution limite: 1 : 30 000.

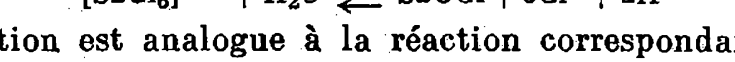
§ 77. Réactions des ions antimoine

De même que l'arsenic, l'antimoine donne deux séries de composés. Dans l'une, il est trivalent; dans l'autre, pentavalent.

Les solutions de sels d'antimoine sont incolores.

Réactions des ions antimoine (III)

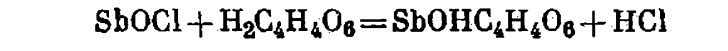
1. *Action de l'eau (hydrolyse).* On dilue fortement à l'eau une solution de sel d'antimoine (III). Il se forme un précipité blanc de SbOCl:



$$[SbCl_6]^{---} + H_2O \rightleftarrows SbOCl + 5Cl^- + 2H^+$$

La réaction est analogue à la réaction correspondante de l'ion Bi^{+++}.

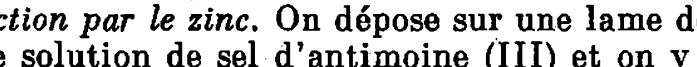
Le précipité de SbOCl se dissout par chauffage avec un excès de HCl. A la différence de BiOCl, il se dissout aussi dans l'acide tartrique avec formation de sel basique correspondant *:



$$SbOCl + H_2C_4H_4O_6 = SbOHC_4H_4O_6 + HCl$$

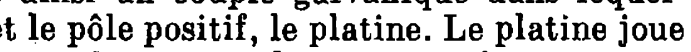
* Le groupement monovalent — Sb=O qui se trouve dans les sels basiques d'antimoine est appelé *antimonyle* (on stibyle). On peut donc appeler SbOCl chlorure d'antimonyle et $SbOHC_4H_4O_6$, hydrogénotartrate d'antimonyle, etc.

2. Les *bases fortes et l'ammoniaque* donnent un précipité blanc d'acide métaantimonieux :

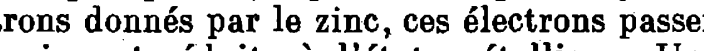


$$[SbCl_6]^{---} + 3OH^- = HSbO_2\downarrow + 6Cl^- + H_2O$$

On divise le précipité en deux parties égales ; on fait agir sur l'une un acide fort et sur l'autre une base forte. Dans les deux cas, le précipité se dissout. Equations des réactions



$$HSbO_2 + 6H^+ + 6Cl^- = H_3[SbCl_6] + 2H_2O$$



$$HSbO_2 + NaOH = NaSbO_2 + H_2O$$

3. Le *thiosulfate de sodium* (ou *hyposulfite de sodium*) $Na_2S_2O_3$ donne par chauffage avec les sels d'antimoine (III) un précipité rouge d'oxysulfure d'antimoine $SbOS_2$. La présence d'un grand excès d'acide qui décompose le réactif avec formation de SO_2 et de soufre gêne la réaction.

4. *Réduction de* Sb^{+++} *en antimoine métallique.* a. *Réduction par l'étain.* On met sur une feuille d'étain une goutte de solution de sel d'antimoine (III) et on laisse reposer.

Il se forme une tache noire d'antimoine métallique :

$$2[SbCl_6]^{---} + 3Sn = 2Sb\downarrow + 3Sn^{++} + 12Cl^-$$

La tache d'antimoine ne disparaît pas si on la traite par une goutte de solution fraîchement préparée * de NaBrO (différence avec l'arsenic).

Avant de faire cette expérience, il faut éliminer par lavage la solution acide étudiée, qui reste à la surface de l'étain, car la présence d'acide peut faire disparaître la tache d'antimoine. Naturellement, la présence d'ions étain ne peut gêner l'identification de l'antimoine par cette réaction.

b. *Réduction par le zinc.* On dépose sur une lame de platine 1 ou 2 gouttes de solution de sel d'antimoine (III) et on y introduit une granule de zinc de manière que le zinc et le platine se touchent. Il se forme ainsi un couple galvanique dans lequel le pôle négatif est le zinc et le pôle positif, le platine. Le platine joue le rôle d'accepteur d'électrons donnés par le zinc, ces électrons passent sur les ions antimoine qui sont réduits à l'état métallique. Une tache noire d'antimoine métallique apparaît alors sur la lame de platine. A la différence de l'étain, l'antimoine est insoluble dans HCl mais soluble dans HNO_3.

---

* On la prépare en ajoutant goutte à goutte jusqu'à décoloration (ou jusqu'à couleur jaune pâle) une solution 2 N de NaOH à 2 ou 3 gouttes d'eau de brome saturée. Equation de la réaction

$$2NaOH + Br_2 = NaBrO + NaBr + H_2O$$

Outre le zinc, d'autres métaux situés à gauche de Sb dans la série des tensions (Mg, Fe, etc.) réduisent les composés d'antimoine (III) en antimoine métallique en milieu acide.

5. *Réaction avec le violet de méthyle.* A 1 ml de solution où l'on recherche Sb^{III}, on ajoute 3 ml d'une solution concentrée de HCl (densité relative 1,19) et 1 ml d'une solution 1 N de KNO_2 ou de $NaNO_2$. Sb^{III} s'oxyde en anion $[SbCl_6]^-$ renfermant Sb^V.

Après avoir laissé reposer le contenu du tube à essai au moins une minute (pour que la réaction s'achève), on ajoute, pour détruire l'excès de nitrite, 1 ml d'une solution saturée d'urée $CO(NH_2)_2$. On dilue la solution à 3 ml avec de l'eau, on ajoute 3 ou 4 gouttes d'une solution à 0,06 % de violet de méthyle * et on agite.

En présence de Sb, il apparaît une fine suspension de cristaux d'un sel de cation organique du colorant et d'anion $[SbCl_6]^-$, sel qui a par transparence une coloration violette. En l'absence de Sb, la solution a une coloration vert-jaune.

La réaction permet d'identifier 0,5 μg de Sb. On peut mettre en évidence l'antimoine par cette réaction en présence de Sn, Fe, Cu, Zn et de nombreux autres éléments en quantités dépassant plus de 1 000 fois la teneur en antimoine.

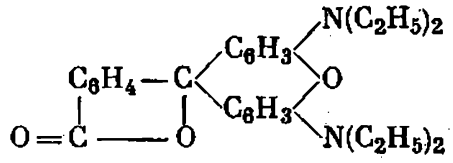
Un autre colorant organique, la *rhodamine B* **, réagit de façon analogue et donne en présence d'antimoine une coloration bleue ou violette. En l'absence de Sb, la coloration est rose. On opère comme indiqué plus haut, sauf que l'addition d'urée est dans ce cas superflue.

6. *Acide phosphomolybdique* *** $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$. Nous avons rencontré en étudiant les réactions de l'ion AsO_4^{---} un sel d'acide arsénimolybdique complexe $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$. L'ion PO_4^{---} forme un acide analogue par sa composition et sa structure, l'acide phosphomolybdique $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$. Le molybdène hexavalent qui entre dans la composition de cet acide possède, comme on l'observe parfois pour les composés complexes, une réactivité élevée. Il peut être

---

* V. la note * p. 306.

** La structure de la rhodamine B (diéthyl-*m*-aminophénolphtaléine) se traduit par la formule



La structure du composé formé dans cette réaction est inconnue.

*** On peut préparer l'acide phosphomolybdique en faisant bouillir son sel d'ammonium dans l'eau régale. Après que le sel a été entièrement dissous, on évapore la solution à sec ; on reprend le résidu sec par l'eau, on le fait recristalliser deux fois (dans l'eau) et on le conserve dans un flacon de verre marron.

réduit en bleu de molybdène * sous l'action de réducteurs avec lesquels l'acide molybdique et les molybdates ne réagissent pas (c'est le cas, par exemple, de Sb^{III}). On utilise ce fait dans la réaction à la touche de l'antimoine (III) décrite ci-après.

Sur une bande de papier-filtre imprégné d'une solution à 5 % d'acide phosphomolybdique et séché, on dépose une goutte de solution où l'on recherche Sb^{III}. On tient ensuite le papier quelques minutes dans la vapeur d'eau. En présence de Sb^{III}, une coloration bleue plus ou moins intense apparaît.

La réaction permet d'identifier 0,2 μg de Sb. Dilution limite : 1 : 250 000.

L'ion Sn^{++} donne la même coloration et doit donc être absent lors de cette expérience. Les sels d'étain (IV) ne gênent pas la réaction.

7. Le *tétra-iodomercurate de potassium* $K_2[HgI_4]$, en présence d'une base, est réduit par les solutions de sels d'antimoine (III) en mercure métallique noir. Les sels d'antimoine (III) ont la même action sur une solution de $Hg(CN)_2$. L'antimoine (V) ne donne pas ces réactions. Les ions étain (II) ont une action analogue à celle de l'antimoine (III) et doivent donc être absents dans la solution.

8. L'*oxine* C_9H_7ON donne un précipité jaune en présence d'iodure de potassium KI en milieu fortement acide ($[H^+]$ = 6 à 7 N). Ce précipité est probablement un composé de l'oxine avec l'acide complexe $HSbI_4$, de formule $C_9H_7ON \cdot HSbI_4$ (cf. la réaction analogue de l'ion Bi^{+++}, § 72, point 9). Les ions étain et arsenic ne gênent pas la réaction, les cations des autres groupes doivent être absents. On ne peut donc utiliser cette réaction que dans l'analyse systématique, après avoir séparé le Vème groupe du IVème.

Dans la méthode de séparation par HCl des ions du Vème groupe (v. p. 426), on obtient une solution pouvant contenir de l'acide chlorhydrique 6 N et les ions $[SnCl_6]^{--}$ et $[SbCl_6]^{---}$. Pour identifier l'antimoine dans cette solution, on met dans un tube à essai rincé à une solution 6 N de HCl (pour éliminer les traces d'eau) 2 à 3 ml de solution étudiée et on fait agir 1 ou 2 ml de solution de réactif (mélange d'oxine et de KI, v. p. 570). S'il y a des ions antimoine dans la solution, il apparaît aussitôt un précipité jaune à la surface de contact des solutions. Ce précipité se dissout à chaud et reprécipite par refroidissement. Il est soluble également si on dilue la solution à de l'eau. Limite de sensibilité : 2 μg de Sb.

9. *Réaction microcristalloscopique.* Si on introduit successivement dans une goutte de solution faiblement acide de sel d'antimoine (III) un petit fragment de KI et de RbCl (ou de CsCl), il se forme des cristaux rouges hexagonaux, de la même forme que dans le cas de Bi^{+++}

* Ou indigo minéral de formule approximative $Mo_3O_8 \cdot xH_2O$. (*N.d.T.*)

(v. fig. 39, p. 387). La composition probable du précipité est $Rb_2[SbI_5]\cdot 2{,}5H_2O$ (ou $Cs_2[SbI_5]\cdot 2{,}5H_2O$). La réaction permet d'identifier 0,1 µg de Sb. Dilution limite : 1 : 10 000. En présence de Sn^{IV}, il se forme des cristaux incolores de $Rb_2[SnCl_6]$ ou de $Cs_2[SnCl_6]$ (p. 425) qui, toutefois, ne gênent pas la détection des cristaux rouges du sel complexe d'antimoine.

Réactions des ions antimoine (V)

1. *Action de l'eau (hydrolyse).* Quand on dilue à l'eau une solution de sel d'antimoine (V), il se forme un précipité blanc de sel basique d'antimoine (V) SbO_2Cl :

$$[SbCl_6]^- + 2H_2O = SbO_2Cl\downarrow + 5Cl^- + 4H^+$$

Le précipité se dissout par chauffage avec un excès de HCl.

2. Les *bases fortes et la solution d'ammoniaque* donnent un précipité blanc d'acide métaantimonique :

$$[SbCl_6]^- + 5OH^- = HSbO_3\downarrow + 6Cl^- + 2H_2O$$

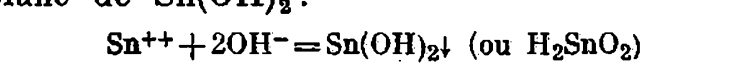
3. Sn, Zn, Mg, Al et Fe *métalliques* agissent sur les solutions de sels d'antimoine (V) comme sur les sels d'antimoine (III).

§ 78. Réactions des ions étain

L'étain donne deux séries de composés : les sels de l'oxyde stanneux dans lesquels il est divalent et ceux de l'oxyde stannique dans lesquels il est tétravalent. Les solutions de sels d'étain sont incolores.

Réactions des ions étain (II)

1. Les *bases fortes* KOH et NaOH donnent avec l'ion Sn^{++} un précipité blanc de $Sn(OH)_2$:



$$Sn^{++} + 2OH^- = Sn(OH)_2\downarrow \text{ (ou } H_2SnO_2)$$

Le précipité est soluble tant dans les acides que dans les bases (faire l'expérience !). Par dissolution dans les bases, il se forme des stannites (ion SnO_2^{--}) :

$$H_2SnO_2 + 2OH^- = SnO_2^{--} + 2H_2O$$

La solution ammoniacale donne avec l'ion Sn^{++} un précipité de $Sn(OH)_2$ qui ne se dissout pas dans un excès de NH_4OH.

2. *Réduction du phosphomolybdate d'ammonium.* A 1 ml de solution de Na_2HPO_4, on ajoute 3 ou 4 ml de réactif molybdique et on chauffe légèrement. Après refroidissement, on dilue avec 10 ml d'eau le contenu du tube à essai dans lequel on a obtenu un précipité de $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$. On ajoute goutte à goutte la solution

où l'on recherche Sn^{++}. L'apparition d'une coloration bleue indique la présence de Sn^{++}. Le mécanisme de la réaction s'explique de la façon suivante. Par interaction entre Na_2HPO_4 et le réactif molybdique, il se produit une réaction analogue à celle que nous avons utilisée pour la recherche de l'ion AsO_4^{---} (p. 414):

$$PO_4^{---} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{--} + 24H^+ = (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] \downarrow + 10H_2O$$

Le molybdène hexavalent entre dans la composition du sel complexe peu soluble obtenu. Il est doué de l'activité oxydante à un degré élevé et il est donc capable d'oxyder les ions Sn^{++} en ions Sn^{++++}. En même temps, il est réduit lui-même en bleu de molybdène (p. 420).

L'ion Sb^{+++} est incapable de réduire $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ et ne gêne donc pas la réaction. Par contre, l'acide phosphomolybdique libre est réduit par les ions Sb^{+++}.

En employant la réaction en question pour rechercher l'étain au cours de l'analyse, il faut tenir compte de ce que l'étain est dans la solution sous forme d'anions $[SnCl_6]^{--}$. Aussi faut-il réduire ces derniers en Sn^{++} par le magnésium métallique en présence de HCl.

3. Le *zinc métallique* réduit les ions étain (II) et étain (IV) en métal libre qui se dépose sous forme d'une couche spongieuse grise. A la différence de l'antimoine, l'étain est soluble dans HCl. C'est pourquoi la solution ne doit pas être trop acide pour que cette réaction réussisse.

4. *Réactions de réduction produites par les ions* Sn^{++}. Le potentiel normal d'oxydo-réduction du couple Sn^{++++}/Sn^{++} est de $+0,15$ V. L'ion Sn^{++} est donc un réducteur assez fort, susceptible de réduire une grande quantité d'oxydants divers, ayant un potentiel d'oxydo-réduction plus élevé. Etudions quelques exemples de réactions de réduction produites par cet ion.

a. *Réduction de* Hg^{++}. A une solution de $SnCl_2$, on ajoute goutte à goutte une solution de $HgCl_2$. Il se forme un précipité blanc de Hg_2Cl_2 qui vire progressivement au gris en présence d'un excès de Sn^{++} par suite de sa réduction en mercure métallique:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 \downarrow + SnCl_4$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg \downarrow + SnCl_4$$

Cette réaction a été décrite plus haut comme réaction de l'ion Hg^{++}, mais elle n'a pas moins d'importance pour l'identification de Sn^{++}.

b. *Réduction de* Bi^{+++}. Même réaction que pour identifier l'ion Bi^{+++}:

$$2Bi(OH)_3 + 3SnO_2^{--} = 2Bi \downarrow + 3SnO_3^{--} + 3H_2O$$

La technique de réalisation de cette réaction a été décrite p. 385.

c. *Réduction de* Fe^{+++} *en* Fe^{++}. A une solution de sel ferrique on ajoute une solution 2 N de HCl et une solution de $K_3[Fe(CN)_6]$. On introduit dans le mélange obtenu une solution de sel d'étain (II). Il se forme instantanément un précipité de bleu de Turnbull. Le mécanisme de la réaction apparaît clairement dans les équations de réactions suivantes :

$$2Fe^{+++} + Sn^{++} = 2Fe^{++} + Sn^{++++}$$

$$3Fe^{++} + 2[Fe(CN)_6]^{---} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$

d. *Réduction de l'acide picrique* $C_6H_2(NO_2)_3OH$. La réaction de réduction de l'acide picrique en acide picramique $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)OH$ est très caractéristique de l'ion Sn^{++}. Le plus commode est de l'effectuer à la touche sur une *bande de papier-journal*. On dépose sur du papier-journal une goutte de solution aqueuse d'acide picrique, puis une goutte de solution étudiée. Pour accélérer l'absorption des solutions, il est utile de chauffer légèrement le papier. En présence de Sn^{++}, il apparaît une tache intensément colorée en orange, ce qui est dû à la formation d'acide picramique.

On peut aussi effectuer cette réaction dans un tube à essai en milieu alcalin. A cet effet, on ajoute à 5 ml de solution étudiée 1 ml d'acide picrique et, goutte à goutte, une solution de NH_4OH jusqu'à formation d'un précipité de $Sn(OH)_2$, puis on chauffe. L'acide picramique formé colore la solution et le précipité en rouge.

La réaction n'est gênée que par les ions argent et mercure qui sont réduits à l'état de métal libre ; leur teinte noire gêne l'observation de la coloration rouge due à Sn^{++}.

Si l'étain est présent à l'état d'ions Sn^{++++}, on les réduit d'abord en Sn^{++} par l'aluminium ou le magnésium métallique. La réaction se produit en présence de HCl par chauffage suivi de repos pendant quelques minutes.

Réactions des ions étain (IV)

1. Les *bases fortes et l'ammoniaque* donnent un précipité blanc gélatineux d'acide orthostannique $Sn(OH)_4$ ou H_4SnO_4 :

$$[SnCl_6]^{--} + 4OH^- = H_4SnO_4 \downarrow + 6Cl^-$$

Le précipité se dissout dans les bases avec formation de stannates * :

$$H_4SnO_4 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + 3H_2O$$

* La formule donnée pour le stannate qui se forme dans la réaction est simplifiée. En réalité, la structure du stannate répond à la formule de l'acide hexahydroxystannique complexe $H_2[Sn(OH)_6]$. Outre cet acide, qu'on appelle α-stannique, on en connaît un autre, l'acide β-stannique $[H_2SnO_3]_5$ qui se distingue de l'acide α-stannique par son insolubilité dans les acides. Il se forme par action des solutions concentrées de HNO_3 sur l'étain métallique.

Il se dissout également dans HCl concentré ; il se forme alors l'acide stannihexachlorhydrique complexe :

$$Sn(OH)_4 + 6HCl = H_2[SnCl_6] + 4H_2O$$

2. *Réduction de* Sn^{IV} *en* Sn^{II}. Dans l'analyse systématique, l'étain passe en solution à l'état d'ions complexes $[SnCl_6]^{--}$ par suite de la dissolution du sulfure SnS_2 dans HCl. Ces ions contiennent Sn^{IV}. Or, on identifie en général l'étain en utilisant les propriétés réductrices de l'ion Sn^{++}. D'où la nécessité de réduire les ions $[SnCl_6]^{--}$ en ions Sn^{++}. La réduction peut être faite par le magnésium, le fer et d'autres métaux :

$$Mg + [SnCl_6]^{--} = Mg^{++} + Sn^{++} + 6Cl^-$$

$$Fe + [SnCl_6]^{--} = Fe^{++} + Sn^{++} + 6Cl^-$$

Le fer métallique réduit l'étain tétravalent en Sn^{++} et non pas en métal. Par contre, la réduction par le magnésium, si la solution est insuffisamment acide, peut conduire à la formation d'un précipité d'étain métallique de couleur grise. Si on acidifie par quelques gouttes de HCl concentré, l'étain se dissout avec formation d'ions Sn^{++} :

$$Sn + 2H^+ = Sn^{++} + H_2 \uparrow$$

3. *Réaction microcristalloscopique.* On peut cependant identifier l'étain sans recourir à la réduction de Sn^{IV} en Sn^{II} si on utilise la réaction microcristalloscopique de l'ion $[SnCl_6]^{--}$. Dans une goutte de solution chlorhydrique de sel d'étain (IV) à étudier, on met un petit cristal de RbCl ou de CsCl et on abandonne au repos. En présence d'étain il apparaît autour du cristal un nuage blanc formé de précipité peu soluble de $Rb_2[SnCl_6]$ ou de $Cs_2[SnCl_6]$.

Au microscope, les cristaux de ces sels ont l'aspect de petits octaèdres (fig. 41). Les cristaux plus gros se forment ordinairement sur les bords du précipité. L'augmentation de la concentration en HCl réduit la vitesse de cristallisation en favorisant la croissance des cristaux. L'ion ammonium * forme des cristaux semblables aux ions $[SnCl_6]^{--}$. Les cristaux de $(NH_4)_2[SnCl_6]$ sont généralement mieux formés et plus gros que ceux de $Rb_2[SnCl_6]$. On effectue la réaction sur un porte-objet. A une goutte de solution chlorhydrique de sel d'étain (IV), on ajoute une goutte de solution 1 N d'ammoniaque. S'il apparaît un trouble dû aux hydroxydes, on ajoute une goutte de solution 2 N de HCl, après quoi on chauffe légèrement la solution obtenue jusqu'à formation d'un petit liséré aux bords et on tiédit le liquide. Au bout de 2 minutes, on examine au microscope les cristaux de $(NH_4)_2[SnCl_6]$ formés. Dans la majorité des cas, ils ont

* La réaction de formation de $(NH_4)_2[SnCl_6]$ a été proposée par R. Korabelnik.

l'aspect d'octaèdres incolores relativement gros (fig. 41). Tous les autres cations entrant dans l'analyse systématique courante, même les ions titane, tungstène, vanadium et molybdène ne gênent pas la réaction. Naturellement, les cations qui précipitent par les ions Cl^- doivent être préalablement éliminés de la solution. En outre, avant d'utiliser cette réaction, il faut oxyder l'étain (II) en étain (IV) par H_2O_2 en présence de HCl. Dans ces conditions, la réaction convient

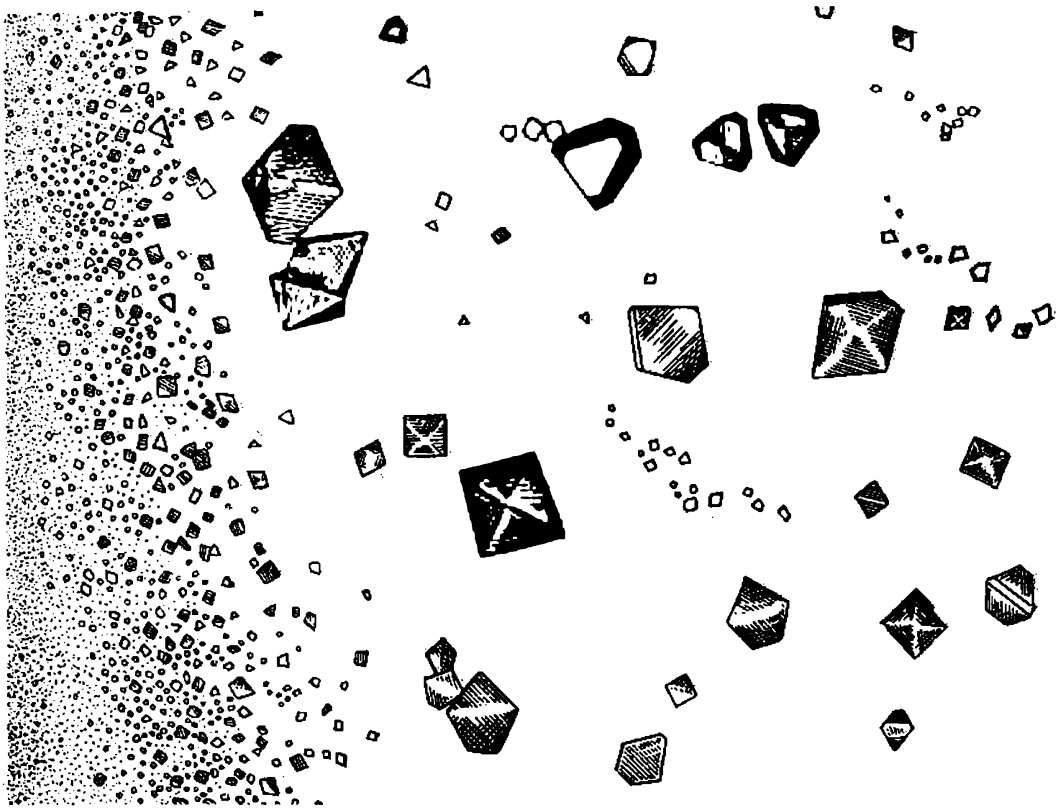


Fig. 41. Cristaux de $Rb_2[SnCl_6]$

à l'identification de l'étain par la méthode fractionnée sur une fraction séparée de la liqueur primitive. Limite de sensibilité : 0,05 μg ; dilution limite : 1 : 20 000.

La présence d'ions antimoine ne gêne pas la réaction même si le rapport des concentrations [Sb] : [Sn] = 100 : 1.

4. *Réduction de* Sn^{IV} *et* Sn^{II} *en* SnH_4. La réaction de réduction des sels d'étain en SnH_4 par action du zinc et de HCl concentré est très caractéristique. La formation de ce composé est facile à détecter par son aptitude à colorer la flamme incolore d'un bec Bunsen en un bleu « bleuet » tout à fait caractéristique.

On place dans une capsule de porcelaine un peu de HCl concentré, on y verse de la solution où l'on recherche l'étain (par exemple

$SnCl_2$ ou $SnCl_4$) et on y jette quelques grenailles de zinc métallique *. On agite quelque temps le contenu de la capsule avec un tube à essai à moitié rempli d'eau (pour qu'il ne se casse pas par la suite). On porte ensuite le tube dans la flamme du Bunsen et on examine la coloration bleue de la flamme qui apparaît (au bout d'un certain temps) aux environs de la surface du tube.

§ 79. Analyse d'un mélange d'ions du Vème groupe

L'action des principaux réactifs sur les ions des éléments du Vème ** groupe analytique est illustrée par le *Tableau 25*.

La solution acide obtenue dans l'analyse systématique, après séparation du sous-groupe de l'argent par action de HCl, est saturée (à pH 0,5) de sulfure d'hydrogène qui précipite les sulfures du sous-groupe du cuivre et des cations du Vème groupe, tandis que les cations des Ier-IIIème groupes restent dans la solution. Le précipité obtenu est traité par le réactif général du Vème groupe, Na_2S, qui fait passer en solution les cations de ce groupe sous forme de thiosels, alors que les sulfures du sous-groupe du cuivre restent dans le précipité. Les thiosels sont détruits par action d'un acide, les sulfures du Vème groupe précipitant de nouveau.

L'analyse ultérieure du précipité peut être effectuée par des méthodes différentes.

a. La *méthode acide* est fondée sur le comportement différent des sulfures vis-à-vis de HCl concentré qui dissout les sulfures d'antimoine et d'étain, alors que les sulfures d'arsenic et de mercure restent dans le précipité.

b. La *méthode alcaline* est fondée sur la solubilité des sulfures d'arsenic dans $(NH_4)_2CO_3$, alors que les autres sulfures du Vème groupe sont insolubles dans ce réactif.

Dans la description et dans le schéma de l'analyse (*Tableau 26*) donnés ci-après, ces deux méthodes sont utilisées. La séparation préalable du précipité de sulfures se fait par HCl. Pour séparer ensuite l'arsenic et le mercure, on traite le résidu de As_2S_3 et de HgS qui ne s'est pas dissous dans HCl par $(NH_4)_2CO_3$ et l'arsenic passe en solution sous forme de $(NH_4)_3AsS_3$ et de $(NH_4)_3AsO_3$, alors que HgS reste dans le précipité.

Dans les analyses précédentes, nous nous sommes toujours efforcés non seulement d'établir la présence d'ions des éléments dans le mélange, mais aussi de déterminer leurs valences. Dans l'analyse

---

* Le zinc ne doit pas contenir d'impureté d'étain, il est nécessaire de s'en assurer auparavant par une expérience témoin.

** Les réactions du cation Hg^{++} figurent déjà au *Tableau 22* (pp. 388-389), ce qui s'explique par le fait de leur liaison étroite avec les réactions de Hg_2^{++}.

du Vème groupe, l'établissement des valences de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain qui varient plusieurs fois au cours des opérations, présente des difficultés; pour les ions arsenic, cette question sera étudiée au chapitre VIII.

ANALYSE D'UN MÉLANGE D'IONS DES Ier-Vème GROUPES

1. *Observations et essais préliminaires.* a. On examine la couleur de la solution et on en tire des conclusions préliminaires sur la présence éventuelle de tel ou tel ion coloré : Cu^{++}, Cr^{+++}, Co^{++} ou Ni^{++}.

b. On détermine le pH de la solution sans neutralisation préalable ou, si c'est nécessaire, après cette opération. Une réaction fortement acide de la solution est due à la présence, outre des cations Fe^{+++} et Bi^{+++} et des ions mercure, de sels d'antimoine ou d'étain fortement hydrolysés en solution aqueuse.

Une réaction alcaline de la solution peut être due à la présence des anions AsO_3^{---} et AsO_4^{---}, ainsi que SnO_2^{--}, SnO_3^{--}, SbO_3^{---} et SbO_4^{---}. En outre, en solution alcaline on peut supposer la présence de thiosels du Vème groupe, c'est-à-dire d'anions AsS_3^{---}, AsS_4^{---}, SbS_3^{---}, SbS_4^{---} et SnS_3^{--}.

c. On recherche les ions Fe^{+++}, Fe^{++} et NH_4^+ dans des portions séparées de la liqueur primitive par les réactions habituelles.

2. *Séparation des cations du premier sous-groupe du IVème groupe.* On commence l'analyse systématique (qu'il y ait ou non du précipité dans la solution) par la précipitation des cations du premier sous-groupe par HCl (§ 66, point 2).

Le précipité qui peut contenir * AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ et partiellement les sels basiques d'antimoine, d'étain et de bismuth est à étudier comme cela a été décrit pour l'analyse des cations du IVème groupe (§ 73, points 3-7).

Etudier le filtrat contenant les ions du Vème groupe avec les cations du deuxième sous-groupe du IVème groupe et des Ier, IIème et IIIème groupes comme indiqué ci-après.

3. *Oxydation de* Sn^{II} *en* Sn^{IV}. Comme SnS_2 est le seul des sulfures d'étain qui forme des thiosels, il faut oxyder l'étain divalent en étain tétravalent avant la précipitation par H_2S.

Pour cela, on ajoute à la solution 3 ou 4 gouttes de solution à 3 % d'eau oxygénée et on chauffe quelques minutes pour détruire l'excès de celle-ci.

Pour l'analyse ultérieure de la solution, voir point 4.

4. *Ajustage de l'acidité de la solution et précipitation des ions des IVème et Vème groupes par l'hydrogène sulfuré.* Après avoir réuni la

* Nous n'étudions pas le cas où le précipité peut contenir aussi l'acide β-stannique $(H_2SnO_3)_5$ et l'acide métaantimonique $HSbO_3$. Sur la mise en solution de ces composés v. p. 525.

Réactifs	Ions	
	AsO_3^{---}	AsO_4^{---}
H_2S en présence de HCl	Précipité jaune de As_2S_3	Précipité jaune de As_2S_3 (ou de As_2S_5)
Comportement des sulfures vis-à-vis de Na_2S ou de $(NH_4)_2S_2$ *	Se dissout avec formation de thiosels	Se dissout avec formation de thiosels
Comportement des sulfures vis-à-vis de HCl concentré	Ne se dissout pas	Ne se dissout pas
Comportement des sulfures vis-à-vis de $(NH_4)_2CO_3$	Se dissout	Se dissout
H_2O	—	—
Bases fortes et NH_4OH	—	—
Fe métallique en présence de HCl	—	—
Sels de bismuth (III) en milieu basique	—	—
$HgCl_2$	—	—
$MgCl_2$ en présence de NH_4OH et de NH_4Cl	—	Précipité cristallisé blanc de $MgNH_4AsO_4$
$(NH_4)_2MoO_4$ en présence de HNO_3	—	Précipité jaune de $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$
$AgNO_3$	Précipité jaune de Ag_3AsO_3	Précipité brun chocolat de Ag_3AsO_4
Oxydants	AsO_4^{---}	—

* Na_2S dissout les sulfures sans que la valence des éléments correspondants soit pondent aux valences supérieures de As, Sb et Sn, à savoir : $(NH_4)_3AsS_4$, $(NH_4)_3SbS_4$
** La dissolution par action de $(NH_4)_2S_2$ a lieu puisqu'il oxyde SnS en SnS_2.
*** La réaction se fait en milieu alcalin.

Tableau 25

antimoine et étain

Ions			
$[SbCl]_6^{---}$	$[SbCl_6]^-$	Sn^{++}	$[SnCl_6]^{--}$
Précipité rouge-orangé de Sb_2S_3	Précipité rouge-orangé de Sb_2S_5	Précipité brun de SnS	Précipité jaune de SnS_2
Se dissout avec formation de thiosels	Se dissout avec formation de thiosels	Ne se dissout pas dans Na_2S **	Se dissout avec formation de thiosels
Se dissout	Se dissout	Se dissout	Se dissout
Ne se dissout pas	Ne se dissout pas	Ne se dissout pas	Ne se dissout pas
Précipité blanc de SbOCl	Précipité blanc de SbO_2Cl	Précipité blanc de sels basiques	Précipité blanc de sels basiques
Précipité blanc de $HSbO_2$	Précipité blanc de $HSbO_3$	Précipité blanc de $Sn(OH)_2$	Précipité blanc de H_4SnO_4
Précipité noir de Sb	Précipité noir de Sb	—	Se réduit en Sn^{++}
—	—	Précipité noir de Bi	—
—	—	Précipité blanc de Hg_2Cl_2 → Hg devenant graduellement gris	—
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	Précipité noir de Ag ***	—
Sb^V	—	Sn^{IV}	—

changée. Par contre, $(NH_4)_2S_2$ oxyde ces éléments avec formation des thiosels qui corres-
et $(NH_4)_2SnS_3$.

solution obtenue lors des opérations précédentes au filtrat obtenu par dissolution des sels basiques dans HCl au cours de l'étude du précipité du premier sous-groupe du IVème groupe (p. 394), on crée dans la solution l'acidité nécessaire à la précipitation par H_2S * (pH 0,5). On y ajoute en premier lieu une solution 13 N de NH_4OH jusqu'à réaction faiblement alcaline (pH $\approx$ 9), puis on élimine l'excès d'ammoniaque par addition d'une solution 2 N de HCl jusqu'à réaction faiblement acide (pH = de 3 à 5) et enfin on en additionne $^1/_5$ de son volume total de solution. On ajoute à cette solution (dans laquelle la concentration de HCl est environ 0,3 M) 2 gouttes de solution ** de NH_4I.

Sans se préoccuper du précipité d'iodures *** qui peut se former, on fait passer H_2S gazeux dans la solution pendant 5 à 7 minutes. Il faut tenir pendant ce temps le tube à essai dans de l'eau chauffée à 70-80°. On dilue ensuite le contenu du tube à son volume d'eau distillée froide et on sature 2 à 3 minutes par l'hydrogène sulfuré. On filtre le précipité et vérifie si la précipitation est complète en utilisant de l'eau sulfhydrique *fraîchement préparée*. Si la précipitation n'est pas totale, on dilue la solution à l'eau et on sature encore par H_2S, et ainsi de suite ; si la précipitation est complète, on lave le précipité, pouvant contenir CuS, CdS, Bi_2S_3, PbS (partiellement) et les sulfures du Vème groupe, avec de l'eau contenant NH_4Cl et on l'étudie comme indiqué au point 5.

Etudier le filtrat comme indiqué p. 398, point 14.

5. *Séparation du Vème groupe du IVème.* On traite, après lavage, le précipité de sulfures par une solution alcaline de Na_2S en chauffant légèrement pendant 2 ou 3 minutes et en agitant. Les sulfures du Vème groupe se dissolvent avec formation de thiosels correspondants, tandis que les sulfures du IVème groupe restent dans le précipité. On dilue le contenu du tube à essai à l'eau et on filtre le précipité. Il faut traiter encore une fois le précipité par le sulfure de sodium.

Réunir les filtrats des deux opérations et les étudier comme indiqué au point 6.

Laver le précipité pouvant renfermer CuS, CdS, Bi_2S_3 et PbS avec de l'eau contenant une petite quantité de NH_4Cl et l'étudier

---

* Rappelons qu'en solution alcaline les ions du Vème groupe ne sont pas précipités par le sulfure d'hydrogène. Le milieu acide est nécessaire pour que ZnS ne précipite pas par H_2S. Mais l'acidité de la solution ne doit pas être exagérée, autrement la précipitation de certains cations (par exemple Cd^{++} et Sn^{++++}) ne serait pas complète.

** On ajoute NH_4I pour accélérer la précipitation de l'arsenic (V). NH_4I peut être remplacé par une solution alcoolique d'iode ; I_2 est réduit en ions I^- par le sulfure d'hydrogène.

*** L'action de H_2S transforme les iodures en sulfures qui sont moins solubles.

soit comme décrit pp. 397-398 (points 11 à 13), soit par la méthode au glycérol alcalinisé (p. 399).

6. *Destruction des thiosels.* Les filtrats réunis qui peuvent contenir les ions AsS_3^{---}, SbS_4^{---}, SnS_3^{--} et HgS_2^{--}, en présence d'excès de Na_2S et NaOH, sont acidifiés par CH_3COOH concentré que l'on ajoute goutte à goutte (en agitant constamment) jusqu'à réaction acide (pH $\leqslant$ 5) *. Les thiosels sont détruits. Les sulfures qui leur correspondent, As_2S_3, Sb_2S_5, SnS_2 et HgS, en même temps que le soufre qui s'est formé à partir du sulfure de sodium **, précipitent.

On chauffe quelques minutes au bain-marie le tube à essai contenant le précipité, puis on filtre. En ajoutant au filtrat encore CH_3COOH, on vérifie si la précipitation est complète. Après avoir atteint la précipitation intégrale, on jette le filtrat. On lave le précipité à l'eau contenant NH_4Cl et on l'étudie comme indiqué au point 7.

7. *Séparation de* As *et* Hg *de* Sb *et* Sn. On chauffe le précipité de sulfures pendant 3 à 5 minutes avec HCl concentré (12 N) et un volume égal d'eau. Les sulfures d'étain et d'antimoine se dissolvent en formant des ions *** $[SbCl_6]^{---}$ et $[SnCl_6]^{--}$, tandis que As_2S_3 et HgS, insolubles dans HCl, restent avec le soufre dans le précipité ****. On lave préalablement le précipité avec de l'eau contenant KNO_3 et on l'étudie comme indiqué au point 8. Etudier le filtrat comme indiqué au point 11.

8. *Séparation de* As *de* Hg. On ajoute au précipité lavé de l'eau et un excès de $(NH_4)_2CO_3$ solide ***** et on chauffe légèrement en agitant pendant une minute environ. As_2S_3 se dissout en formant

---

* Il faut éviter qu'il n'y ait un excès trop grand de CH_3COOH.

** Le soufre se forme par interaction de l'acide acétique et des polysulfures (présents dans la solution de Na_2S par suite de son oxydation par l'oxygène de l'air) :

$$Na_2S_2 + 2CH_3COOH = 2CH_3COONa + H_2S\uparrow + S\downarrow$$

Le précipité de soufre est blanc laiteux, alors que les sulfures du Vème groupe sont colorés en jaune (SnS_2 et As_2S_3), en rouge-orangé (Sb_2S_5) ou en noir (HgS). Donc, si après acidification de la solution par CH_3COOH, il se forme un précipité blanc, cela indique que les cations du Vème groupe sont absents.

*** Lors de la dissolution de Sb_2S_5 dans HCl, il y a réduction de Sb^V en Sb^{III} avec formation de l'acide complexe $H_3[SbCl_6]$. Dans les mêmes conditions Sn^{IV} n'est pas réduit, mais forme l'acide complexe $H_2[SnCl_6]$.

**** Des traces de sulfures d'arsenic et de mercure peuvent passer en solution. Aussi, pour les reprécipiter, il est bon de faire passer H_2S dans le mélange chaud (pendant une minute environ) avant de filtrer.

***** On ne peut utiliser ici la solution de $(NH_4)_2CO_3$ employée pour précipiter les cations du IIème groupe, car elle contient NH_4OH et est susceptible donc de dissoudre aussi les sulfures d'étain et d'antimoine, si ces derniers n'ont pas été entièrement dissous par HCl. Ainsi, on risquerait d'« identifier » As, alors que la solution n'en contient pas.

$(NH_4)_3AsS_3$ et $(NH_4)_3AsO_3$, tandis que HgS et S restent dans le précipité.

Filtrer le précipité, le laver à l'eau contenant NH_4Cl, puis l'étudier comme indiqué au point 10.

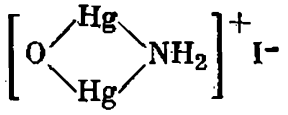
Etudier le filtrat comme indiqué au point 9.

9. *Identification de* As. a. A une petite portion du filtrat qui contient $(NH_4)_3AsS_3$, $(NH_4)_3AsO_3$ et l'excès de $(NH_4)_2CO_3$, il faut ajouter *avec précautions* * une solution 2 N de HCl jusqu'à réaction acide. La formation d'un précipité jaune de As_2S_3 indique la présence de As.

b. On chauffe 1 ou 2 minutes le reste du filtrat avec quelques gouttes de solution de H_2O_2. Les ions AsS_3^{---} et AsO_3^{---} sont oxydés en AsO_4^{---}.

Pour identifier As, on acidifie la solution par HNO_3, on ajoute un peu de NH_4NO_3 cristallisé et on fait agir un excès de réactif molybdique **. Il faut chauffer le contenu du tube à essai pendant 5 à 10 minutes. La formation d'un précipité cristallisé jaune de $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$ confirme la présence de As. Au lieu de cette réaction, on peut rechercher l'ion AsO_4^{---} dans la solution alcaline, obtenue après action de H_2O_2, par la réaction avec la mixture magnésienne (§ 76, point 3) ou par la réaction microcristalloscopique (§ 76, point 7).

10. *Identification de* Hg^{++}. On traite le précipité contenant HgS et S pendant 2 à 3 minutes, à chaud et en agitant, par un mélange de HCl concentré (12 N) et de solution de KI. HgS se dissout avec formation d'ions complexes $[HgI_4]^{--}$. On filtre le résidu non dissous (S) et on le jette. On élimine par chauffage H_2S formé dans la réaction *** du filtrat et on ajoute à celui-ci 1 goutte de solution 2 N de NH_4OH et un excès de solution concentrée de NaOH. La formation d'un précipité rouge-brun de



indique la présence de Hg^{++}.

Note. Au lieu du procédé de recherche de Hg^{++} que l'on a décrit, on peut en employer un autre. On chauffe le précipité avec quelques gouttes d'eau régale. Après dissolution de HgS, on élimine le soufre par filtration et on évapore le filtrat avec beaucoup de précautions dans un creuset pour éliminer l'excès

* Si on ajoute HCl sans précaution, un dégagement tumultueux de CO_2 peut projeter le liquide en dehors du tube à essai.

** On ajoute NH_4NO_3 pour diminuer la solubilité du précipité de $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$. Le réactif molybdique doit être employé en grand excès, car autrement, le précipité ne se formerait pas du fait de sa solubilité dans un excès d'arséniate.

*** Si on ne le fait pas, on obtiendra HgS et non le précipité recherché.

d'eau régale (pas à sec, autrement $HgCl_2$ formé dans la réaction se volatiliserait). On dilue ensuite la solution à l'eau et on en essaie une portion par $SnCl_2$. Un précipité blanc ($Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$) virant au gris en présence d'un excès de réactif indique la présence de Hg^{++}.

11. *Identification de* Sn *et* Sb. On identifie l'étain et l'antimoine dans le filtrat obtenu au point 7 et contenant les ions $[SbCl_6]^{---}$ et $[SnCl_6]^{--}$ avec un excès de HCl.

a. *Identification de* Sn. On ajoute à une goutte de solution une goutte de solution 2 N de NH_4OH. S'il se forme un précipité, on l'acidifie par une goutte de solution 2 N de HCl, puis on chauffe légèrement jusqu'à formation d'un liséré aux bords de la goutte. Après refroidissement, on examine les cristaux au microscope. La formation de cristaux octaédriques caractéristiques de $(NH_4)_2[SnCl_6]$ (analogues à ceux représentés fig. 41) indique la présence de l'étain. On peut réaliser la même réaction avec une goutte de solution primitive acidifiée par HCl, après en avoir éliminé le précipité de cations du premier sous-groupe du IVème groupe et l'avoir chauffée avec une goutte de H_2O_2 (pour transformer les ions Sn^{++} en Sn^{++++}).

b. *Identification de* Sb. On dépose une goutte de solution sur une petite feuille d'étain et l'abandonne au repos. S'il se forme une tache noire, *il faut la laver soigneusement* à l'eau et la traiter par une goutte de solution de NaBrO fraîchement préparée. Si la tache ne disparaît pas, la solution contient de l'antimoine *.

Au lieu de la réaction indiquée, on peut aussi effectuer la réaction à l'oxine et KI (§ 77, point 8) ou la réaction au violet de méthyle (§ 77, point 5) ou encore la réaction à la touche avec l'acide phosphomolybdique (§ 77, point 6).

12. *Réduction de* Sn^{IV} *en* Sn^{II} *et réactions témoins de* Sn^{++}. Si la réaction de formation de cristaux de $(NH_4)_2[SnCl_6]$ n'a pas donné de résultats assez nets, il faut effectuer des réactions témoins. On réduit d'abord Sn^{IV} en Sn^{II}. A ces fins on ajoute à la solution acide, qui reste après les opérations du point 11, une grenaille de magnésium métallique et on la laisse se dissoudre entièrement **. L'ion $[SnCl_6]^{--}$ est réduit en ion Sn^{++} ou même à l'état d'étain métallique (s'il y a défaut d'acide) et l'ion $[SbCl_6]^{---}$, en antimoine métallique qui forme un précipité noir. Après dissolution totale de Mg, on ajoute dans le tube à essai 1 ou 2 gouttes de HCl concentré et on chauffe légèrement pour dissoudre l'étain métallique qui a pu se former.

---

* As donne aussi une tache noire s'il est mis partiellement en solution lors de l'action de HCl sur As_2S_3 (selon le point 7). Mais la tache d'arsenic métallique disparaît par action de NaBrO, alors que celle de Sb subsiste. Toutefois, en milieu acide, la tache de Sb disparaît aussi. C'est pourquoi il faut soigneusement laver la tache à l'eau pour éliminer HCl.

** S'il le faut, on ajoute quelques gouttes de HCl.

Tableau 26

Schéma de l'analyse d'un mélange de cations des Ier-Vème groupes

1. Essais préliminaires: détermination du pH; identification des ions NH_4^+, Fe^{++} et Fe^{+++}

2. Séparation des cations du premier sous-groupe du IVème groupe par HCl (à froid)

Précipité: AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ (et partiellement les sels basiques d'antimoine, d'étain et de bismuth). Est analysé d'après le *Tableau 23* (pp. 390-391, points 3 à 8)

Filtrat: Cu^{++}, Cd^{++}, Pb^{++} (partiellement), Bi^{+++}, ions As, Sb et Sn et cations des Ier, IIème et IIIème groupes

3. Oxydation de Sn^{II} en Sn^{IV} par H_2O_2
4. Ajustage de l'acidité de la solution et précipitation des ions du deuxième sous-groupe du IVème groupe et des ions du Vème groupe par le sulfure d'hydrogène

Précipité: CuS, CdS, PbS, Bi_2S_3, HgS, As_2S_3, Sb_2S_5, SnS_2, (S)

5. Séparation des ions des IVème et Vème groupes par traitement de la solution avec le réactif général du Vème groupe ($Na_2S+NaOH$)

Filtrat: cations des Ier, IIème et IIIème groupes. Elimination de H_2S et concentration de la solution par évaporation
Recherches des cations des Ier-IIIème groupes (*Tableau 18* ou *19*, pp. 328-329 et 332-333)

Précipité: CuS, CdS, PbS, Bi_2S_3 (S)
Dissolution dans HNO_3, étude d'après le *Tableau 23* (pp. 390-391) ou par la méthode au glycérol alcalinisé (p. 399)

Filtrat: AsS_3^{---}, SbS_4^{---}, SnS_3^{--}, HgS_2^{--} (Na_2S, NaOH)

6. Destruction des thiosels par CH_3COOH

Précipité: As_2S_3, Sb_2S_5, SnS_2, HgS, (S)

7. Séparation de As et Hg de Sb et Sn par HCl

Filtrat: CH_3COONa, CH_3COOH, H_2S
N'est pas analysé

Précipité: As_2S_3, HgS, (S)

8. Séparation de As de Hg par $(NH_4)_2CO_3$

Filtrat: $[SbCl_6]^{---}$, $[SnCl_6]^{--}$ (HCl)

11. Identification de $[SbCl_6]^{---}$ et $[SnCl_6]^{--}$
12. Réduction de $[SbCl_6]^{---}$ et $[SnCl_6]^{--}$ par le magnésium

Précipité: HgS, (S)

10. Dissolution dans un mélange HCl+ +KI, élimination de H_2S, identification de Hg^{++}

Filtrat: AsS_3^{---}, AsO_3^{---}, $[(NH_4)_2CO_3]$

9. Identification de As

Précipité: Sb métallique; ne s'étudie pas

Filtrat: Sn^{++}, (Mg^{++})
Identification de Sn^{++}

On filtre le résidu non dissous de Sb * et on recherche Sn^{++} dans le filtrat : a) par action de $HgCl_2$ (précipité blanc de Hg_2Cl_2 virant au gris en cas d'excès de Sn^{++}) ou b) par la réaction au phosphomolybdate d'ammonium ou à l'acide picrique.

13. *Préparation de la solution pour la recherche des cations des Ier, IIème et IIIème groupes.* Du filtrat obtenu après précipitation des ions des IVème et Vème groupes par l'hydrogène sulfuré, on élimine l'excès de H_2S en l'évaporant dans un creuset jusqu'à volume réduit et, ensuite, on sépare par filtration le soufre précipité.

Etudier le filtrat comme il a été indiqué pour l'analyse du IIIème groupe (v. pp. 320, 327 ou 335).

§ 80. Analyse qualitative des cations sans sulfure d'hydrogène

La méthode classique de l'analyse qualitative des cations, examinée dans ce manuel, présente un grave inconvénient, car la séparation des groupes nécessite l'emploi du sulfure d'hydrogène. Le travail avec ce corps est très incommodant et nuisible pour la santé. Il oblige absolument l'installation d'une sorbonne spéciale (ou d'une hotte fermée) à tirage forcé. En surplus, cette méthode a encore d'autres inconvénients.

1. Il faut noter que la séparation des groupes analytiques par la méthode à l'hydrogène sulfuré manque de précision en raison des phénomènes de coprécipitation et de postprécipitation. Ainsi, si on laisse reposer le précipité de sulfures des IVème et Vème groupes au contact avec la solution, il se produit une postprécipitation du sulfure de zinc, par suite de quoi le cation Zn^{++} peut parfois se trouver « perdu ». De même, les cations du IIIème groupe, par exemple Ni^{++}, Co^{++}, peuvent coprécipiter avec les cations des IVème et Vème groupes.

2. Lors de l'action de $(NH_4)_2S_2$, outre les sulfures du Vème groupe, des quantités notables de sulfures de cuivre et de mercure (II) passent en solution. D'autre part, il est difficile de mettre entièrement en solution le sulfure d'étain (II) même en le traitant à plusieurs reprises par la solution de $(NH_4)_2S_2$.

3. L'emploi des solutions de H_2S et de $(NH_4)_2S$ qui contiennent souvent des ions SO_4^{--} (oxydation des ions S^{--} par l'oxygène de l'air) conduit à « la perte » des cations du IIème groupe qui précipitent sous forme de sulfates peu solubles, en même temps que les sulfures des IIIème-Vème groupes. La précipitation des cations du IIème groupe avec les cations du IIIème groupe peut se produire du fait que le sulfure d'ammonium et l'ammoniaque utilisés pour séparer les cations du IIIème groupe contiennent le carbonate d'ammonium en tant qu'impureté en raison de l'absorption par ces réactifs CO_2 de l'air.

4. La recherche des cations du Ier groupe dans la solution restant après l'élimination successive de tous les autres groupes conduit souvent à des résultats erronés, car, par suite de l'adsorption et de la coprécipitation, la concentration des cations considérés dans la solution diminue fortement, alors que leurs réactions sont relativement peu sensibles. Aussi vaut-il mieux rechercher K^+ et Na^+ sur des portions séparées de la solution primitive, après précipitation des « métaux lourds » par des solutions de carbonate de sodium (pour

* On peut aussi le dissoudre par chauffage avec HCl et H_2O_2 et effectuer la réaction de Sb sur la solution.

la recherche de K^+) et de carbonate de potassium (pour celle de Na^+) chimiquement purs. Dans la recherche de K^+ l'ion NH_4^+ doit être éliminé par évaporation et calcination, ou être fixé par une solution de formol en hexaméthylènetétramine.

5. L'ajustage de l'acidité de la solution a une grande importance pour la précipitation des sulfures. Or, cette opération est fortement gênée par la précipitation des sels basiques qui se produit longtemps avant la fin de la neutralisation de l'acide qui se trouve dans la solution. Il faut donc ajouter un excès d'ammoniaque (jusqu'à réaction alcaline au tournesol), puis éliminer cet excès en ajoutant de l'acide. Par suite de toutes ces opérations, il s'accumule dans la solution une grande quantité de sels ammoniacaux, ce qui fait augmenter fortement l'effet de sel. De plus, il faut tenir compte de l'action des ions Cl^- sur la formation des complexes, qui peut avoir pour conséquence que les ions Ag^+ précipitent incomplètement à l'état de AgCl, de même que certains sulfures tels que CdS (qui ne précipite pas des solutions modérément acides contenant une grande quantité de NH_4Cl).

6. La dissolution de sulfures du IVème groupe dans HNO_3 est une opération assez peu précise, car le sulfure de mercure (II) passe partiellement en solution avec les ions Cu^{++}, Pb^{++}, Cd^{++} et Bi^{+++}, surtout si le précipité de sulfures n'a pas été bien débarrassé des ions Cl^- par lavage.

On pourrait encore signaler d'autres inconvénients de la méthode au sulfure d'hydrogène. Différents chercheurs ont fait et continuent de faire de nombreuses tentatives pour remplacer cette méthode classique par une autre méthode plus parfaite du point de vue chimique.

Certains auteurs basent la séparation des groupes, comme dans la méthode classique, sur les propriétés des sulfures, mais pour les obtenir ils emploient, au lieu de H_2S, d'autres réactifs contenant du soufre. Parmi ces réactifs, on utilise le thiosulfate de sodium, $Na_2S_2O_3$ qui précipite beaucoup de cations en milieu acide à l'état de sulfures, le polysulfure d'ammonium $(NH_4)_2S_2$, le sulfure de sodium Na_2S, le thio-acétate d'ammonium NH_4CH_3COS, le dithiocarbonate d'ammonium $(NH_4)_2COS_2$ et d'autres composés. Pour autant que les sulfures qui précipitent par action de tous ces réactifs doivent être dissous dans un acide et qu'il s'ensuit un dégagement de H_2S, ces méthodes ne résolvent que partiellement le problème posé.

D'autres auteurs rompent plus résolument avec les traditions de la méthode classique et pensent à juste titre que ce n'est qu'en renonçant à utiliser les sulfures pour séparer les groupes que l'analyste sera débarrassé de la nécessité de recourir au sulfure d'hydrogène. La subdivision des cations en groupes est alors fondée sur les propriétés d'autres composés métalliques, par exemple des hydroxydes, des phosphates, des carbonates, ou sur celles des métaux libres.

Dans la méthode proposée par I. Sakhiev, la subdivision se fait ainsi.

Ier groupe: antimoine et étain; précipitent par évaporation de la solution avec HNO_3 sous forme de $HSbO_3$ et H_2SnO_3.

IIème groupe: Ag^+, Hg_2^{++}, Pb^{++}; précipitent par l'acide chlorhydrique *.

IIIème groupe: Fe^{+++}, Bi^{+++}, Cr^{+++}, Al^{+++}, Pb^{++} et Mn^{++}; précipitent par l'ammoniaque en présence de chlorure d'ammonium.

IVème groupe: Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}; précipitent par le carbonate d'ammonium.

---

* Dans cette méthode, on réduit l'ion Hg^{++} en Hg_2^{++} par action de H_3PO_3; on chasse l'arsenic sous forme de chlorure volatil $AsCl_3$. C'est pourquoi les ions Hg^{++} et les ions de l'arsenic tri et pentavalent sont absents de cette classification.

Vème groupe: Cu^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Mg^{++}; précipitent par l'hydroxyde de baryum.

VIème groupe: Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}; n'ont pas de réactif général.

A titre de deuxième exemple, notons la méthode d'analyse sans hydrogène sulfuré fondée sur l'utilisation des différences de propriétés des hydroxydes de différents métaux, ainsi que de solubilité des chlorures et des sulfates qu'ils forment. La subdivision des cations en groupes par cette méthode se fait de la façon suivante:

Ier groupe: Ag^{+}, Hg_2^{++}, Pb^{++}; forment des chlorures peu solubles.

IIème groupe: Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}; forment des sulfates peu solubles.

IIIème groupe: Al^{+++}, Cr^{+++}, Zn^{++}, ions As et Sn; forment des hydroxydes amphotères restant en solution par action d'un excès de NaOH et de H_2O_2 (alors que les cations des IVème et Vème groupes précipitent dans ces conditions).

IVème groupe: Fe^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Mg^{++}, Bi^{+++}, Sb^{+++}; donnent des hydroxydes non amphotères et qui sont insolubles dans un excès d'ammoniaque.

Vème groupe: Cu^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}; donnent des hydroxydes solubles dans un excès d'ammoniaque avec formation d'ammines.

VIème groupe: K^{+}, Na^{+}, NH_4^{+}.

Pour effectuer une analyse par cette méthode, on sépare les cations des Ier et IIème groupes de la solution par action de HCl et de H_2SO_4. Dans des fractions séparées de la solution obtenue après séparation des cations de ces groupes, on recherche les ions NH_4^{+}, Na^{+} et K^{+} par des réactions fractionnées; on traite le reste de la solution par un excès de NaOH et de H_2O_2. Les cations du IIIème groupe restent dans la solution et les hydroxydes des cations des IVème et Vème groupes passent dans le précipité. On traite le précipité par HNO_3, ce qui dissout tous les hydroxydes, à l'exception de $HSbO_3$. On filtre ce dernier et on ajoute au filtrat (après neutralisation de l'acide par Na_2CO_3) un excès d'ammoniaque. Les cations du Vème groupe se trouvent en solution à l'état d'ammines, alors que les hydroxydes des cations du IVème groupe précipitent.

Il faut signaler également la méthode proposée par V. Pétrachène. Les cations y sont divisés en groupes selon la solubilité de leurs phosphates dans l'ammoniaque, l'acide acétique et les acides minéraux.

N. Tananaev a proposé une méthode dans laquelle tous les cations sont divisés en deux grands groupes par traitement de la solution étudiée (de chlorures et de nitrates) par du zinc métallique en poudre. Une série de cations est réduite en métal qui précipite, alors que les autres cations restent dans la solution.

Les ouvrages spécialisés décrivent en détail de nombreuses méthodes d'analyse qualitative sans sulfure d'hydrogène. Malgré l'abondance des méthodes proposées, aucune d'entre elles n'a jusqu'à présent été tant soit peu répandue. La cause en est apparemment que la plupart de ces méthodes ont autant de défauts, sinon plus, que la méthode à l'hydrogène sulfuré qui, au moins, a sur elle l'avantage certain d'être étudiée à fond au cours des 120 années écoulées depuis son entrée dans la pratique scientifique. En outre, la méthode classique d'analyse qualitative a une grande portée pédagogique, car elle permet de lier au mieux l'étude de la théorie et la pratique de l'analyse. L'action nuisible pour la santé que produit le sulfure d'hydrogène utilisé en qualité de réactif est fortement réduite lorsque la macroanalyse est remplacée par la semi-microanalyse. Ce remplacement est également indiqué par une série d'autres considérations (exécution plus rapide des analyses, dépense moindre de réactifs et, par conséquent, plus grande facilité d'employer les plus rares et les plus chers d'entre eux, meilleure organisation du travail, etc.).

QUESTIONS ET PROBLÈMES

1. Quelles propriétés des sulfures distinguent les cations du Vème groupe: a) des cations du IIIème groupe? b) des cations du IVème groupe?

2. Qu'est-ce que les thiosels?

3. Comment les thiosels se forment-ils? Quel est leur comportement vis-à-vis des acides? Equations des réactions?

4. Quel est le réactif général servant à séparer le Vème groupe du IVème ? Pourquoi n'emploie-t-on pas le sulfure d'ammonium?

5. Comment le sulfure et le polysulfure d'ammonium agissent-ils sur SnS et As_2S_3?

6. Comment s'explique le caractère acide des sulfures des cations du Vème groupe?

7. Comment H_2S agit-il sur $NaAsO_2$? Pourquoi la précipitation de l'arsenic par le sulfure d'hydrogène ne se produit-elle qu'en milieu acide?

8. Comment le sulfure d'hydrogène agit-il sur les solutions de sels de l'acide arsénique en solution: a) modérément acide à chaud? b) fortement acide à froid?

9. Comment accélérer la précipitation de l'arsenic (V) par le sulfure d'hydrogène?

10. Ecrire les équations de la réaction: a) de dissolution de As_2S_3 et de As_2S_5 dans NaOH et dans $(NH_4)_2CO_3$; b) de dissolution des mêmes sulfures dans HNO_3 et dans un mélange $NaOH + H_2O_2$; c) de réduction des ions AsO_4^{---} en AsH_3 par action du zinc métallique en milieu acide. Comment reconnaît-on la formation de AsH_3?

11. Par quelles réactions distingue-t-on les arséniates des arsénites?

12. Par quelle méthode sépare-t-on l'arsenic de l'antimoine et de l'étain?

13. Comment l'eau agit-elle sur les sels d'antimoine trivalent et de l'antimoine pentavalent? Equations des réactions?

14. Comment les sels d'antimoine et d'étain se comportent-ils vis-à-vis du zinc et du fer métallique?

15. Pourquoi l'action du fer métallique réduit-elle les ions Sn^{++++} en Sn^{++} et non pas en étain métallique?

16. Pourquoi les ions Sn^{++} réduisent-ils Fe^{+++} en Fe^{++} et non pas en fer métallique?

17. Pourquoi, lors de la recherche des ions Sn^{++} par action des sels de bismuth, est-il nécessaire de séparer les ions Fe^{++}? Comment cela s'obtient-il?

18. Qu'est-ce qui se retrouvera respectivement dans la solution et dans le précipité lorsqu'on fait agir directement sur un mélange de cations des cinq groupes un excès de $(NH_4)_2S$ sans avoir fait agir HCl et H_2S?

CHAPITRE VII

ÉLÉMENTS Ti, V, Mo, W

§ 81. Caractéristiques générales

Les éléments Ti, V, Mo et W sont en général considérés comme des éléments « rares ». Mais cette dénomination ne correspond pas à la réalité, car certains d'entre eux sont assez abondamment répandus dans la nature *. Ces éléments trouvent un large emploi dans la production des aciers spéciaux et des ferro-alliages.

Ti, V, Mo et W appartiennent aux différents groupes du système périodique de Mendéléev, de ce fait ils diffèrent notablement par leurs propriétés chimiques.

Le *titane* Ti appartient au groupe IV de la classification périodique. Ses principaux oxydes sont Ti_2O_3 et TiO_2. Le premier est un oxyde basique et donne des sels avec les acides, $TiCl_3$, $Ti_2(SO_4)_3$ de couleur violette. Ces sels sont des réducteurs énergiques. Le dioxyde de titane TiO_2 est amphotère. Il lui correspond, d'une part, des sels comme $Ti(SO_4)_2$, $TiCl_4$, dans les solutions desquels le titane est présent à l'état de cations Ti^{++++}, d'autre part, les sels Na_2TiO_3, etc., dans lesquels le titane est sous forme de TiO_3^{--}. L'acide H_2TiO_3 qui correspond à ces sels s'appelle acide métatitanique.

Le *vanadium* V est un élément du groupe V du système périodique. Ses principaux oxydes sont VO, V_2O_3, VO_2 et V_2O_5. Les deux premiers sont basiques. Il leur correspond des sels VCl_2, $V_2(SO_4)_3$ et autres qui contiennent les cations V^{++} (violet) et V^{+++} (vert). L'oxyde de vanadium tétravalent VO_2 est amphotère. Il lui correspond des sels basiques tels que $V_2O_2Cl_4$. Ils contiennent des cations tétravalents appelés divanadyle $V_2O_2^{++++}$ (bleu foncé). En même temps, il réagit aussi avec les bases en donnant des sels appelés vanadites (par exemple $Na_2V_4O_9$).

V_2O_5 est un anhydride d'acide. Il lui correspond plusieurs acides: métavanadique HVO_3, orthovanadique H_3VO_4 et pyrovanadique $H_4V_2O_7$. Comme le montrent ces formules, leur composition est analogue à celle des acides phosphoriques.

Les sels d'acide métavanadique (métavanadates) sont les plus importants des composés du vanadium. On connaît aussi des acides polyvanadiques, obtenus par interaction des métavanadates et des acides:

$$6NaVO_3 + 6HCl = 6NaCl + H_4V_6O_{17} + H_2O$$

Le *molybdène* Mo appartient au groupe VI du système périodique. Ses oxydes les plus importants correspondent aux formules Mo_2O_3, MoO_2, Mo_2O_5, MoO_3. Tous, sauf le dernier, manifestent un caractère basique. L'oxyde supé-

---

* Le titane, par exemple, fait partie des 10 éléments les plus répandus. L'écorce terrestre en contient plus que de carbone, de chlore, de phosphore ou de soufre. Le vanadium est plus répandu que le cuivre, etc.

rieur du molybdène, MoO_3, est l'anhydride d'acide molybdique H_2MoO_4. Ses sels appelés molybdates, par exemple $(NH_4)_2MoO_4$, sont les composés les plus importants de cet élément.

Le *tungstène* (ou *wolfram*) W appartient aussi au groupe VI de la classification périodique. Ses oxydes sont: WO_2, W_2O_5, WO_3. Le plus important d'entre eux est WO_3. Il lui correspond l'acide tungstique H_2WO_4. Ses sels appelés tungstates sont les composés les plus répandus du tungstène. Il faut remarquer que, outre les tungstates et les molybdates normaux, W et Mo hexavalents forment de nombreux polytungstates et polymolybdates.

Les ions des éléments considérés correspondant à leur valence supérieure, à savoir le titane tétravalent (Ti^{++++}), le vanadium pentavalent (VO_3^-), le molybdène hexavalent (MoO_4^{--}) et le tungstène hexavalent (WO_4^{--}), ne constituent pas un groupe à part, mais doivent être rangés dans des groupes analytiques différents. Le caractère le plus important qui permet de définir leur appartenance à tel ou tel groupe analytique est leur comportement vis-à-vis de $(NH_4)_2S$.

Par action de $(NH_4)_2S$, les ions Ti^{++++} précipitent sous forme de $Ti(OH)_4$ *:

$$2(NH_4)_2S + 4H_2O \rightleftarrows 2H_2S + 4NH_4OH$$

$$\underline{Ti(SO_4)_2 + 4NH_4OH = Ti(OH)_4} + 2(NH_4)_2SO_4$$

$$Ti(SO_4)_2 + 2(NH_4)_2S + 4H_2O = Ti(OH)_4 \downarrow + 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2S \uparrow$$

Comme la capacité de précipiter par $(NH_4)_2S$ est la propriété la plus caractéristique des cations du IIIème groupe analytique, il y a lieu de ranger l'ion Ti^{++++} dans ce groupe.

A la différence de Ti^{++++}, les ions VO_3^-, MoO_4^{--} et WO_4^{--} ne précipitent pas par $(NH_4)_2S$, mais forment des thiosels. Si on ajoute $(NH_4)_2S$, par exemple, à une solution de molybdate d'ammonium $(NH_4)_2MoO_4$, elle brunit par suite de la formation de thiomolybdate:

$$(NH_4)_2MoO_4 + 4(NH_4)_2S + 4H_2O = (NH_4)_2MoS_4 + 8NH_4OH$$

Les tungstates et les vanadates**réagissent de façon analogue avec $(NH_4)_2S$:

$$Na_2WO_4 + 4(NH_4)_2S + 4H_2O = Na_2WS_4 + 8NH_4OH$$

$$NaVO_3 + 3(NH_4)_2S + 3H_2O = NaVS_3 + 6NH_4OH$$

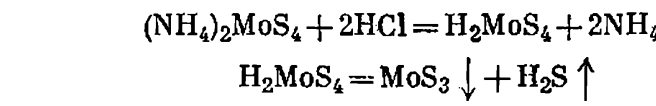
Les thiosels obtenus dans cette réaction sont semblables par leurs propriétés aux thiosels d'arsenic, d'antimoine et d'étain. C'est ainsi qu'ils sont tous hydrosolubles et qu'ils se décomposent sous l'action des acides. Dans le cas de $(NH_4)_2MoS_4$, cette dernière

---

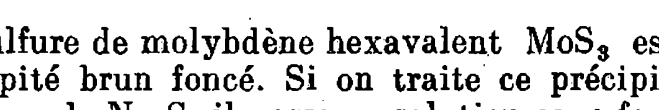
* Cf. l'action de $(NH_4)_2S$ sur les sels d'aluminium et de chrome.

** Comme dans le cas de As, Sb et Sn, les éléments Mo, W et V donnent, outre les thiosels, des oxysulfosels. Leur formation détermine un virage progressif des solutions correspondantes.

réaction se déroule ainsi :

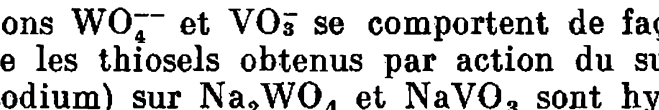


$$(NH_4)_2MoS_4 + 2HCl = H_2MoS_4 + 2NH_4Cl$$



$$H_2MoS_4 = MoS_3 \downarrow + H_2S \uparrow$$

Le sulfure de molybdène hexavalent MoS_3 est déposé sous forme de précipité brun foncé. Si on traite ce précipité par un excès de $(NH_4)_2S$ ou de Na_2S, il passe en solution avec formation de thiosels :



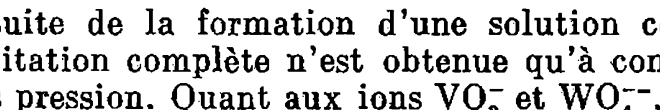
$$MoS_3 + Na_2S = Na_2MoS_4$$

Les ions WO_4^{--} et VO_3^- se comportent de façon analogue. C'est ainsi que les thiosels obtenus par action du sulfure d'ammonium (ou de sodium) sur Na_2WO_4 et $NaVO_3$ sont hydrosolubles et sont décomposés par ébullition avec les acides en formant des sulfures WS_3 (brun clair) et V_2S_5 (brun).

De même que MoS_3, ces sulfures se redissolvent par action de $(NH_4)_2S$ ou Na_2S avec formation des thiosels. En d'autres termes, V_2S_5, WS_3 et MoS_3, comme les sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain, possèdent un caractère acide ; cela est déterminé par la position des éléments considérés dans les groupes correspondants de la classification périodique (vanadium dans le groupe V, molybdène et tungstène dans le groupe VI).

En se basant sur ces propriétés, il convient de ranger les ions VO_3^-, MoO_4^{--} et WO_4^{--} dans le Vème groupe analytique. Mais ils se distinguent toutefois des autres ions de ce groupe par leur comportement vis-à-vis de H_2S.

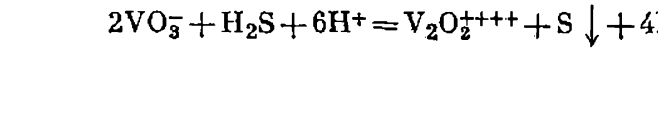
Alors que les ions que donnent As, Sb et Sn sont précipités par le sulfure d'hydrogène en milieu acide parmi les ions étudiés dans ce chapitre, seul MoO_4^{--} est à précipiter :



$$(NH_4)_2MoO_4 + 2HCl + 3H_2S = MoS_3 \downarrow + 2NH_4Cl + 4H_2O$$

Par suite de la formation d'une solution colloïdale de MoS_3, la précipitation complète n'est obtenue qu'à condition d'être effectuée sous pression. Quant aux ions VO_3^- et WO_4^{--}, ils ne sont pas précipités par le sulfure d'hydrogène.

Du fait du comportement des ions vanadium (V) et tungstène (VI) vis-à-vis de H_2S, lors de l'analyse systématique, seuls le titane et le molybdène sont à se trouver dans les groupes auxquels ils sont rattachés. L'ion WO_4^{--} précipite par HCl sous forme d'acide tungstique H_2WO_4 peu soluble, en même temps que le sous-groupe de l'argent et se sépare ainsi de la plupart des cations. A la différence de l'ion WO_4^{--}, l'ion VO_3^- n'est précipité ni par HCl ni par le sulfure d'hydrogène qui le réduit en ion divanadyle $V_2O_2^{++++}$:



$$2VO_3^- + H_2S + 6H^+ = V_2O_2^{++++} + S \downarrow + 4H_2O$$

Par action ultérieure de $(NH_4)_2S$ en milieu ammoniacal sur la solution obtenue, l'ion divanadyle précipite sous forme de sulfure VOS avec les cations du IIIème groupe.

Nous n'étudierons dans ce chapitre que le cas qui présente le plus d'intérêt pratique (et qui est le plus simple), celui où les ions titane, vanadium, molybdène et tungstène se trouvent avec les cations du IIIème groupe analytique et l'ion Cu^{++}.

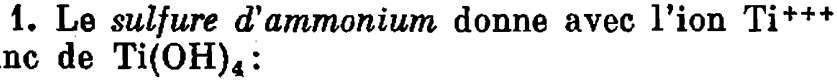
Tous ces éléments présentent plusieurs degrés d'oxydation. Les réactions d'oxydo-réduction doivent donc être les plus importantes parmi leurs réactions analytiques, d'autant plus que la marche de ces réactions s'accompagne en général d'un virage de la solution.

Il ne faut pas oublier que, souvent, ces réactions se déroulent assez lentement. C'est pourquoi, si elles ne réussissent pas immédiatement, il faut laisser reposer assez longtemps le mélange réactionnel.

Les ions Ti^{++++}, VO_3^-, MoO_4^{--} et WO_4^{--} sont incolores.

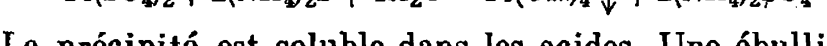
§ 82. Réactions de l'ion Ti^{++++}

1. Le *sulfure d'ammonium* donne avec l'ion Ti^{++++} un précipité blanc de $Ti(OH)_4$:



$$Ti(SO_4)_2 + 2(NH_4)_2S + 4H_2O = Ti(OH)_4 \downarrow + 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2S \uparrow$$

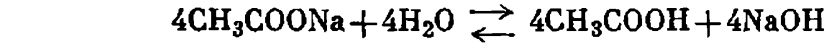
Le précipité est soluble dans les acides. Une ébullition prolongée le transforme en acide métatitanique H_2TiO_3 peu soluble dans les acides dilués:



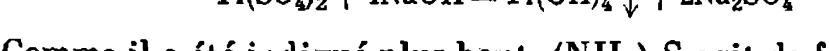
$$Ti(OH)_4 = H_2TiO_3 + H_2O$$

2. Les *bases fortes* et les *solutions d'ammoniaque* précipitent aussi $Ti(OH)_4$. On utilise cette réaction pour séparer les ions Ti^{++++} des ions VO_3^- et MoO_4^{--} qui ne sont pas précipités par les bases.

3. *Hydrolyse.* $Ti(OH)_4$ possède des caractères amphotères, les propriétés basiques étant très faiblement marquées. Les sels dérivés de titane tétravalent et d'acides forts sont fortement hydrolysés et ont une réaction acide. Quant aux sels d'acides faibles, ils n'existent absolument pas en solution aqueuse (cf. avec Al et Cr). Aussi lorsqu'on fait agir sur une solution contenant des cations Ti^{++++} un sel quelconque d'acide faible, il se forme un précipité de $Ti(OH)_4$ (ou de H_2TiO_3 si la réaction s'effectue à l'ébullition). Ainsi, dans le cas de CH_3COONa, nous avons:



$$4CH_3COONa + 4H_2O \rightleftarrows 4CH_3COOH + 4NaOH$$



$$Ti(SO_4)_2 + 4NaOH = Ti(OH)_4 \downarrow + 2Na_2SO_4$$

Comme il a été indiqué plus haut, $(NH_4)_2S$ agit de façon analogue.

4. *Réduction de* Ti^{++++} *en* Ti^{+++}. Acidifier une solution de sel de titane (IV) par HCl concentré, ajouter une grenaille de zinc métal-

lique et abandonner au repos. La réaction suivante se produit:

$$2Ti^{++++} + Zn = 2Ti^{+++} + Zn^{++}$$

La réaction s'accompagne d'apparition d'une coloration violet pâle, propre à l'ion Ti^{+++}. Cette coloration n'est visible qu'après interaction assez prolongée de la solution avec Zn et si la concentration de Ti^{++++} est suffisante.

5. L'*eau oxygénée* H_2O_2 donne en milieu acide une coloration jaune-orangé par suite de la formation d'acide pertitanique répondant probablement à la formule * $H_2[TiO_2(SO_4)_2]$. La réaction peu être représentée par l'équation

$$Ti(SO_4)_2 + H_2O_2 = H_2[TiO_2(SO_4)_2]$$

C'est une des réactions les plus caractéristiques de l'ion Ti^{++++}.

6. *Réaction à la touche.* Sur du papier-filtre ou sur une plaque à godets, mélanger une goutte de solution étudiée avec une goutte de solution d'acide chromotropique **.

Il se produit une coloration rouge-brun caractéristique. L'ion Fe^{+++} donne avec le réactif une coloration verte. Aussi faut-il préalablement réduire Fe^{+++} en Fe^{++} par $SnCl_2$. Faire l'expérience comme suit: déposer sur du papier-filtre une goutte de $SnCl_2$, puis une goutte de solution où l'on recherche Ti^{++++}. Mettre dessus encore une goutte de $SnCl_2$, puis humecter la tache avec la solution d'acide chromotropique. En cas de présence de Ti^{++++}, on obtient une tache ou un anneau brun. La réaction permet d'identifier 2 μg de Ti^{++++}.

Selon I. Alimarine, la sensibilité de la réaction s'élève considérablement si on l'effectue en milieu quasi neutre, par exemple en présence de tampon acétique $CH_3COOH + CH_3COONa$.

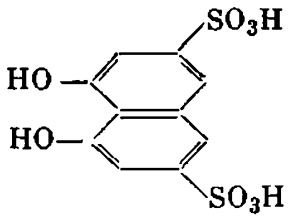
§ 83. Réactions de l'ion VO_3^-

1. Les *acides* colorent les solutions de vanadates en jaune-orangé par suite de la formation d'acides polyvanadiques:

$$6NaVO_3 + 6HCl = 6NaCl + H_4V_6O_{17} + H_2O$$

* On attribue aussi au produit de la réaction la formule $[TiO(H_2O_2)]SO_4$.

** La composition de l'acide chromotropique (acide naphtalène-dihydroxy-1,8-disulfonique-3,6) se traduit par la formule



La composition du produit qu'il forme avec le titane est inconnue. La solution d'acide chromotropique est instable. Il faut donc la préparer en de très petites quantités.

2. Le *sulfure d'ammonium* $(NH_4)_2S$ ajouté avec précaution à une solution de métavanadate donne un précipité marron de pentasulfure V_2S_5 qui se dissout lentement avec formation du thiosel si on ajoute un excès de réactif :

$$2NaVO_3 + 5(NH_4)_2S + 6H_2O = V_2S_5 + 10NH_4OH + 2NaOH$$
$$V_2S_5 + (NH_4)_2S = 2NH_4VS_3$$

3. Le *sulfure d'hydrogène* H_2S en milieu acide ne précipite pas l'ion VO_3^-, mais le réduit en cation divanadyle $V_2O_2^{+++}$ coloré en bleu foncé :

$$2NaVO_3 + H_2S + 6HCl = V_2O_2Cl_4 + S\downarrow + 2NaCl + 4H_2O$$

La réaction est lente à froid, plus rapide à chaud.

Quelques autres réducteurs tels que SO_2 ou les ions Fe^{++} ont une action analogue.

4. La *réduction de* VO_3^- *en* V^{+++} peut s'opérer par action de KI sur une solution acidifiée de vanadate :

$$2NaVO_3 + 4KI + 6H_2SO_4 = V_2(SO_4)_3 + 2I_2 + Na_2SO_4 + 2K_2SO_4 + 6H_2O$$

Les ions V^{+++} sont de couleur verte. Toutefois, leur coloration ne devient visible que si l'on fait bouillir la solution pour éliminer I_2 obtenu dans la réaction.

5. La *réduction de* VO_3^- *en* V^{++} est atteinte par action du zinc métallique sur une solution acidifiée de vanadate ; il apparaît la coloration violette propre à l'ion V^{++} :

$$2NaVO_3 + 3Zn + 12HCl = 2VCl_2 + 3ZnCl_2 + 2NaCl + 6H_2O$$

6. *Formation de l'acide pervanadique* HVO_4. Ajouter à une solution acidifiée de vanadate une goutte de solution de H_2O_2. Il apparaît une coloration rouge cerise ou marron rose par suite de la formation d'acide pervanadique * :

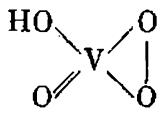
$$NaVO_3 + H_2O_2 + HCl = HVO_4 + NaCl + H_2O$$

Un excès de H_2O_2 affaiblit la coloration et abaisse par là la sensibilité de la réaction.

7. *Réaction à la touche.* En solution nitrique, les composés du vanadium pentavalent sont réduits par l'aniline en ceux du vanadium tétravalent avec oxydation simultanée de l'aniline en « noir d'aniline ». Cette réaction, proposée par N. Tananaev, s'effectue de la façon suivante. On dépose sur du papier-filtre une goutte de solution

---

* Sa formule développée est



de chlorhydrate d'aniline $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ dans HCl concentré, puis une goutte de solution étudiée, préalablement acidifiée par HNO_3 concentré. En présence de VO_3^-, il apparaît une tache ou un anneau noir ou bleu-vert selon la concentration. Limite de sensibilité: 3 μg de V.

8. *Lignine.* Si on dépose sur du *papier-journal* (qui contient une substance « incrustante », la lignine) une goutte de solution de métavanadate et une goutte d'acide phosphorique, il apparaît instantanément une coloration vert-noir par suite de la réduction du vanadium (V) en oxydes inférieurs. On peut substituer l'acide nitrique à l'acide phosphorique, mais la réaction s'effectue moins bien. Si on remplace le papier-journal par du papier-filtre ne contenant pas de lignine, on n'obtient pas la coloration vert-noir.

§ 84. Réactions de l'ion MoO_4^{--}

1. Les *acides* forment avec les solutions de molybdates un précipité blanc d'acide molybdique soluble dans un excès d'acide (différence avec le tungstène). Si on évapore $(NH_4)_2MoO_4$ avec quelques gouttes de H_2SO_4 concentré, on obtient un résidu bleu foncé de bleu de molybdène qui est probablement un oxyde intermédiaire de molybdène correspondant à la formule $MoO_3 \cdot Mo_2O_5 \cdot xH_2O$, c'est-à-dire $Mo_3O_8 \cdot xH_2O$.

2. Le *sulfure d'hydrogène* H_2S, agissant sur une solution acidifiée de molybdate, provoque le bleuissement de la solution par suite de la formation d'une solution colloïdale de bleu de molybdène et par la suite le dépôt d'un précipité brun de sulfure:

$$(NH_4)_2MoO_4 + 3H_2S + 2HCl = MoS_3 \downarrow + 2NH_4Cl + 4H_2O$$

On n'obtient la précipitation complète qu'en faisant agir H_2S sous pression. Le précipité de MoS_3 se dissout dans $(NH_4)_2S$ avec formation du thiosel $(NH_4)_2MoS_4$. Ce thiosel peut aussi être obtenu par action de $(NH_4)_2S$ sur $(NH_4)_2MoO_4$. Si on acidifie la solution de thiosel, elle se décompose en MoS_3 et en H_2S (v. équation de la réaction dans § 81).

3. *Thiocyanate d'ammonium* NH_4CNS *en présence de chlorure d'étain* $SnCl_2$. L'action d'une solution acidifiée de $SnCl_2$ sur une solution de molybdate réduit Mo^{VI} en Mo^{V} qui, si on ajoute NH_4CNS (ou KCNS), donne le complexe * $[MoO(CNS)_5]^{--}$, d'une couleur rouge intense caractéristique. Cette réaction peut être représentée

* Nous avons affaire dans cette réaction à un complexe du molybdène pentavalent comme l'ont établi N. Tananaev et A. Babko. Auparavant, on considérait ce composé comme un dérivé du molybdène (III) et on lui attribuait la formule $[Mo(CNS)_6]^{---}$.

sous forme ionique :

$$2MoO_4^{--} + Sn^{++} + 12H^+ + 10CNS^- = 2[MoO(CNS)_5]^{--} + Sn^{++++} + 6H_2O$$

On sait que l'ion Fe^{+++} donne une coloration analogue. Mais elle peut être éliminée en ajoutant de l'acide phosphorique qui complexe l'ion Fe^{+++} à l'état de $[Fe(PO_4)_2]^{---}$. Dans le cas du molybdène, la coloration ne disparaît pas par action de H_3PO_4.

On peut effectuer cet essai soit dans une éprouvette, soit comme réaction à la touche sur papier. Dans ce dernier cas, opérer comme suit. Déposer sur une bande de papier-filtre une goutte de solution de $SnCl_2$ acidifiée et traiter successivement la tache humide formée par une goutte de solution où on recherche le molybdène, $(NH_4)_2MoO_4$ par exemple, puis par une goutte de solution de NH_4CNS. Par suite de la formation de $(NH_4)_2[MoO(CNS)_5]$, une tache rouge apparaît sur le papier. La coloration disparaît par action de HCl concentré. Dans ce cas, la présence d'ions Fe^{+++} ne gêne pas la réaction, car ils sont réduits par $SnCl_2$ en ions Fe^{++} qui ne réagissent pas avec NH_4CNS. La réaction permet d'identifier 0,1 µg de Mo.

4. *Action de* Na_2HPO_4. On acidifie par l'acide nitrique 2 à 3 ml d'une solution de $(NH_4)_2MoO_4$, on chauffe la solution à 50° environ et on fait agir 0,5 à 1 ml d'une solution de Na_2HPO_4. Il se forme un précipité cristallisé jaune de sel d'ammonium et d'acide phosphomolybdique complexe $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$:

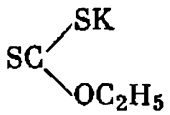
$$12(NH_4)_2MoO_4 + Na_2HPO_4 + 23HNO_3 =$$
$$= (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] \downarrow + 2NaNO_3 + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$$

AsO_4^{---} donne un précipité analogue de $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$ à cette seule différence que sa précipitation n'a lieu que si on chauffe la solution jusqu'à ébullition.

5. Le *xanthogénate de potassium* * est le réactif le plus sensible et le plus spécifique du molybdène. Il donne avec les molybdates une coloration violette. Si le molybdène est en quantités appréciables, il se forme des gouttes huileuses presque noires **.

On ajoute à une goutte de solution à analyser neutre ou faiblement acide, placée sur une plaque à godets, une très petite quantité

* Sa formule développée est



** D'après A. Babko, le xanthogénate réduit Mo^{VI} en Mo^{V} qui donne un complexe xanthogénique coloré. Une partie du xanthogénate est oxydée en disulfure. Il vient :

$$2MoO_4^{--} + 6C_2H_5OCS_2^- + 10H^+ =$$
$$= [Mo_2O_3(C_2H_5OCS_2)_4] + (C_2H_5OCS_2)_2 + 5H_2O$$

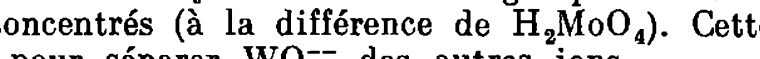
de xanthogénate de potassium et 2 gouttes de solution 2 N de HCl, La réaction permet d'identifier 0,04 μg de Mo.

La réaction est gênée par la présence d'acides tartrique, citrique ou oxalique, ainsi que par les cations Cu^{++}, Co^{++}, Ni^{++} et Bi^{+++}. Les ions Ti^{++++} et VO_3^- ne gênent pas. Les ions WO_4^{--} doivent être éliminés préalablement de la solution à l'état de H_2WO_4.

A la différence de MoO_4^{--}, l'ion Cu^{++} donne avec le xanthogénate un précipité jaune (faire l'expérience !).

§ 85. Réactions de l'ion WO_4^{--}

1. *Acides.* Quand on fait agir des acides minéraux concentrés, HCl par exemple, sur des solutions de tungstates, il se forme un précipité blanc d'acide tungstique $H_2WO_4 \cdot H_2O$:

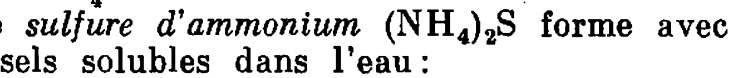


$$Na_2WO_4 + 2HCl + H_2O = H_2WO_4 \cdot H_2O \downarrow + 2NaCl$$

Par ébullition, $H_2WO_4 \cdot H_2O$ se transforme en acide anhydre H_2WO_4 de couleur jaune. L'acide tungstique est insoluble dans les acides concentrés (à la différence de H_2MoO_4). Cette réaction est utilisée pour séparer WO_4^{--} des autres ions.

2. Le *sulfure d'hydrogène* H_2S en solution acide ne précipite pas l'ion WO_4^{--}.

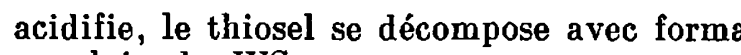
3. Le *sulfure d'ammonium* $(NH_4)_2S$ forme avec les tungstates des thiosels solubles dans l'eau :



$$Na_2WO_4 + 4(NH_4)_2S + 4H_2O = Na_2WS_4 + 8NH_4OH$$

Si on acidifie, le thiosel se décompose avec formation d'un précipité brun clair de WS_3.

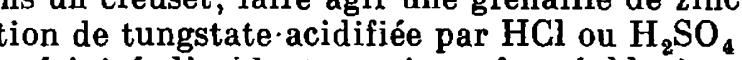
4. *Réduction de* WO_4^{--} *en* W_2O_5. a. Dans une capsule de porcelaine ou dans un creuset, faire agir une grenaille de zinc métallique sur une solution de tungstate acidifiée par HCl ou H_2SO_4 et laisser reposer. Le précipité d'acide tungstique formé bleuit par suite de sa réduction en W_2O_5. La réaction peut être représentée ainsi :



$$2Na_2WO_4 + Zn + 6HCl = W_2O_5 \downarrow + ZnCl_2 + 4NaCl + 3H_2O$$

En présence d'excès de zinc et pour une forte concentration d'acide, la réduction du tungstène va plus loin. La couleur bleue de la solution devient alors verte, puis brune.

b. On obtient le même composé (W_2O_5) si on substitue à Zn une solution de $SnCl_2$:



$$2Na_2WO_4 + SnCl_2 + 6HCl = W_2O_5 \downarrow + SnCl_4 + 4NaCl + 3H_2O$$

Pour effectuer les expériences décrites, on peut prendre, à la place d'une solution de Na_2WO_4, le précipité d'acide tungstique obtenu comme décrit plus haut (point 1).

§ 86. Analyse d'un mélange d'ions Ti^{++++}, VO_3^-, MoO_4^{--}, WO_4^{--}

Nous ne considérons pas le schéma général de la marche de l'analyse des cations comprenant les ions titane, tungstène, molybdène et vanadium. Nous n'étudierons que le cas qui présente le plus d'intérêt pratique, celui où les ions de ces quatre éléments sont présents en même temps que les cations du IIIème groupe (à l'exclusion de Zn^{++}) et l'ion Cu^{++}, ce qui peut avoir lieu dans l'analyse d'aciers spéciaux et de ferro-alliages.

La méthode décrite ci-dessous est fondée sur: a) l'insolubilité de H_2WO_4 tant dans l'eau que dans un excès de HCl ; b) la propriété des ions MoO_4^{--} et Cu^{++} de précipiter par H_2S en milieu acide ; c) la propriété de l'ion Ti^{++++} de précipiter avec la majorité des cations du IIIème groupe par action d'un excès de base forte à chaud, alors que les ions VO_3^- restent dans la solution * avec les ions AlO_2^-.

ANALYSE D'UN MÉLANGE D'IONS Ti^{++++}, VO_3^-, MoO_4^{--}, WO_4^{--} ET Cu^{++} AVEC LES CATIONS DU IIIème GROUPE (SAUF Zn^{++})

1. *Séparation* de WO_4^{--}. Ajouter à la solution à étudier (qu'elle contienne ou non un précipité **) environ $^1/_5$ de son volume de HCl concentré (densité relative 1,19) et faire bouillir quelques minutes. L'ion WO_4^{--} précipite à l'état de H_2WO_4 libre et tous les autres ions restent en solution (l'ion VO_3^- se transforme en ion $V_6O_{17}^{--}$ de couleur jaune). Abandonner au repos le précipité, le filtrer, le laver à l'eau chaude additionnée de HCl et faire l'essai indiqué au point 2. Essayer la solution comme indiqué au point 3.

2. *Identification de* WO_4^{--}. Dans un tube à essai, on traite le précipité par HCl et on fait agir sur lui une grenaille de zinc métallique ou une solution de $SnCl_2$. Selon les besoins on laisse reposer. La formation d'un précipité bleu de W_2O_5 indique la présence de tungstène.

3. *Précipitation de* Cu^{++} *et de* MoO_4^{--}. Ajouter au filtrat (ou à la solution initiale si l'action de HCl ne donne pas de précipité) quelques millilitres de solution de $(NH_4)_2S_2O_8$, chauffer la liqueur à 60-70° et y faire passer un courant de H_2S. Au bout de 5 à 10 minutes, diluer la solution à son volume d'eau froide et la saturer à nouveau d'hydrogène sulfuré. CuS, MoS_3 (partiellement) et le soufre précipitent ; les ions des autres éléments (et partiellement le molybdè-

---

* A froid, Cr^{+++} serait passé aussi en solution à l'état d'ions CrO_2^-. A chaud, les chromites sont hydrolysés avec formation d'un précipité de $Cr(OH)_3$.

** Le précipité peut contenir de l'acide tungstique, ainsi que différents composés solubles dans HCl : les hydroxydes, les carbonates ou les sulfures des cations du IIIème groupe, H_4TiO_4, etc.

ne) restent dans la solution. Filtrer le précipité, laver à l'eau contenant un peu de HCl et étudier comme indiqué au point 4. Etudier la solution comme indiqué au point 5.

Le rôle de $(NH_4)_2S_2O_8$ consiste en ce que le précipité de soufre qui se forme en oxydant le sulfure d'hydrogène entraîne MoS_3 de la solution colloïdale. La précipitation du molybdène est malgré tout incomplète, ce qui, toutefois, ne gêne pas la marche ultérieure de l'analyse.

4. *Identification de* Cu^{++} *et de* MoO_4^{--}. Transférer le précipité de CuS et MoS_3 dans une capsule de porcelaine et le dissoudre à chaud (*sous la hotte*) dans la plus petite quantité possible de HNO_3 (densité relative 1,2). Après quoi, ajouter à la solution quelques millilitres de H_2SO_4 2 N et l'évaporer jusqu'à apparition d'épaisses fumées blanches de SO_3 (pour éliminer HNO_3 qui gênerait par la suite l'identification de MoO_4^{--}). Tiédir le contenu de la capsule et le diluer avec précaution par quelques millilitres d'eau. Dans des portions séparées de la solution obtenue qui contient $CuSO_4$, H_2MoO_4 et H_2SO_4, identifier:

a) l'*ion* Cu^{++} par action d'un excès de NH_4OH concentré (v. p. 378).

b) l'*ion* MoO_4^{--} par la réaction avec $SnCl_2$ et NH_4CNS effectuée dans le tube à essai ou sur du papier-filtre (§ 84, point 3).

5. *Précipitation de* Ti^{++++} *et des cations du III*ème *groupe*. Après séparation de CuS et de MoS_3, il faut débarrasser le filtrat de H_2S par ébullition (tirage!). S'il se forme encore du précipité (MoS_3 et S), on le filtre. On oxyde les ions Fe^{++} et $V_2O_2^{++}$ (présents dans la solution et qui se sont formés par réduction des ions vanadium (V) par l'hydrogène sulfuré) par ébullition avec une petite quantité de HNO_3 concentré. Après quoi, on neutralise l'excès d'acide en ajoutant une solution à 25% de NaOH jusqu'à réaction alcaline au tournesol. On additionne encore quelques millilitres de base en excès et on fait bouillir dix à quinze minutes (*attention aux soubresauts*!).

Par action de NaOH, l'ion Ti^{++++} précipite sous forme de $Ti(OH)_4$ soluble dans les acides. Celui-ci se transforme progressivement par ébullition en acide métatitanique H_2TiO_3 qui se dissout difficilement dans les acides. Les hydroxydes de manganèse, de nickel et de cobalt divalents précipitent également, ainsi que les hydroxydes de fer et de chrome trivalents. Restent dans la solution l'aluminium sous forme de AlO_2^- et le vanadium sous forme de VO_3^- (et partiellement le molybdène sous forme de MoO_4^{--}) avec l'excès de NaOH. Etudier la solution comme indiqué au point 9 et le précipité comme indiqué au point 6.

6. *Séparation de* Ti^{++++} *des cations du III*ème *groupe. Laver bien* le précipité à l'eau chaude, puis le traiter sur le filtre par l'acide sulfurique 2 N à froid. Les hydroxydes des cations du III*ème* groupe

Tableau 27

Schéma de l'analyse d'un mélange d'ions Ti^{++++}, VO_3^{--}, MoO_4^{--}, WO_4^{--} et Cu^{++} et des cations du IIIème groupe (en l'absence de Zn^{++})

1. Séparation de WO_4^{--} et dissolution du précipité par action de HCl concentré

Précipité: $H_2WO_4 \cdot H_2O$ (blanc) ou H_2WO_4 (jaune)

2. Identification de WO_4^{--}

Filtrat: Ti^{++++}, $H_4V_6O_{17}$, MoO_4^{--}, Cu^{++}, Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} (HCl)

3. Précipitation des ions Cu^{++} et MoO_4^{--} par H_2S en présence de $(NH_4)_2S_2O_8$

Précipité: CuS, MoS_3 (S)

Filtrat: Ti^{++++}, $V_2O_2^{++++}$, (MoO_4^{--}), Cr^{+++}, Al^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} (HCl, H_2S)

4. Dissolution du précipité dans HNO_3. Elimination de l'excès de HNO_3 par évaporation avec H_2SO_4, dilution à l'eau

5. Elimination de H_2S par ébullition. Oxydation de Fe^{++} et $V_2O_2^{++++}$ par chauffage avec HNO_3. Séparation de Ti^{++++} et des cations du IIIème groupe des ions Al^{+++} et VO_3^- par action d'un excès de NaOH à ébullition

Précipité: H_2TiO_3, $[Ti(OH)_4]$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $MnO(OH)_2$ (partiellement), $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$

6. Séparation de Ti^{++++} par H_2SO_4

Filtrat: AlO_2^-, VO_3^-, MoO_4^{--} (partiellement) (NaOH)

9. Identification des ions:
   a. VO_3^-
   b. Al^{+++} (dans des portions séparées de la solution acidifiée par HCl)

Solution: Cu^{++}, MoO_4^{--} (H_2SO_4). Identification des ions:
a. Cu^{++}
b. MoO_4^{--} (dans des portions séparées de la solution)

Précipité: H_2TiO_3 et $MnO(OH)_2$

7. Identification de Ti^{++++} par action d'un mélange $H_2SO_4 + H_2O$

Filtrat: Cr^{+++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}(H_2SO_4)

8. Identification des ions:
   a. Fe^{+++}
   b. Mn^{++} et Cr^{+++}
   c. Co^{++}
   d. Ni^{++}

et une petite quantité d'acide métatitanique H_2TiO_3 se dissolvent, tandis que la plus grande partie de ce dernier reste sur le filtre.

Etudier le précipité comme indiqué au point 7 et la solution comme indiqué au point 8.

7. *Identification de* Ti^{++++}. On traite le précipité de H_2TiO_3 sur le filtre par un mélange de 5 volumes de H_2SO_4 2 N et de 1 volume de H_2O_2. L'acide pertitanique (§ 82, point 5) ainsi formé, de couleur jaune-orangé, passe dans le filtrat *. L'apparition de cette coloration indique la présence de Ti^{++++}.

8. *Identification de* Fe^{+++}, Mn^{++}, Cr^{+++}, Co^{++} *et* Ni^{++}. Identifier dans des portions séparées du filtrat obtenu au point 6:

a) l'*ion* Fe^{+++} par la réaction avec $K_4[Fe(CN)_6]$ (v. p. 293);

b) l'*ion* Mn^{++} par la réaction avec $(NH_4)_2S_2O_8$ en présence de $AgNO_3$ (v. p. 298) et l'*ion* Cr^{+++} comme décrit au § 54;

c) l'*ion* Co^{++} par la réaction avec NH_4CNS en présence de fluorure pour complexer Fe^{+++} (v. p. 308);

d) l'*ion* Ni^{++} par la réaction à la diméthylglyoxime après précipitation des ions gênants (Fe^{+++}) par un *faible* excès d'ammoniaque (v. p. 312).

9. *Identification de* VO_3^- *et* Al^{+++}. Acidifier par HCl le filtrat obtenu après séparation de Ti^{++++} et des cations du IIIème groupe (point 5) jusqu'à réaction faiblement acide au tournesol, concentrer par évaporation jusqu'à un petit volume, puis identifier dans des portions séparées de la solution:

a) l'*ion* VO_3^- par action de ~0,5 ml de H_2O_2 (formation d'acide pervanadique HVO_4 rouge cerise ou marron rose) ou par la réaction à la touche avec l'aniline (§ 83, point 7);

b) l'*ion* Al^{+++} par action de NH_4OH ou d'un excès de CH_3COONa (dans ce dernier cas, il faut diluer à l'eau et faire bouillir; v. p. 281).

A titre de vérification, il y a lieu de dissoudre le précipité formé dans l'acide acétique et d'effectuer sur cette solution la réaction de Al^{+++} avec l'alizarine, l'aluminon ou le morin.

Toutes les opérations de l'analyse qui viennent d'être décrites sont présentées schématiquement dans le *Tableau 27*.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

1. Quelle position Ti, V, Mo et W occupent-ils dans le système périodique des éléments? Enumérer les principaux oxydes et acides qu'ils forment.

2. Dans quels groupes analytiques convient-il de ranger les ions Ti^{++++}, VO_3^-, MoO_4^{--} et WO_4^{--}?

* Du fait que $Mn(OH)_2$ s'oxyde facilement à l'air, il peut arriver que tout le manganèse se trouve non pas dans la solution, mais dans le précipité avec H_2TiO_3, et ceci sous forme de $MnO(OH)_2$ insoluble dans H_2SO_4. Mais lorsqu'on fait agir le mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée, il se dissout par réduction de Mn^{IV} en Mn^{II} sous l'action de H_2O_2. Ainsi, la solution obtenue par action des réactifs indiqués doit être conservée pour y rechercher Mn^{++} si l'identification de ce dernier faite comme indiqué au point 8 ne réussit pas.

3. Comment $(NH_4)_2S$ agit-il sur les ions Ti^{++++}, VO_3^-, MoO_4^{--} et WO_4^{--}?

4. Comment les acides agissent-ils sur les thiosels dérivés du vanadium (V), du molybdène (VI) et du tungstène (VI)? Equations des réactions?

5. Comment H_2S en milieu acide agit-il sur les ions VO_3^-, MoO_4^{--} et WO_4^{--}?

6. Comment les bases fortes agissent-elles sur Ti^{++++} à froid et à l'ébullition?

7. Comment les sels d'acides faibles, Na_2CO_3, par exemple, agissent-ils sur les solutions de sels de titane (IV)?

8. Quelle est l'action de H_2O_2 en présence de H_2SO_4 sur un précipité d'acide métatitanique? Equation de la réaction?

9. Quelle est l'action sur VO_3^-: a) d'un acide; b) de H_2S en milieu acide? Quels virages se produisent-ils?

10. Comment l'eau oxygénée en milieu acide agit-elle sur VO_3^-?

11. Comment identifier par la méthode à la touche les ions: a) Ti^{++++}; b) VO_3^-?

12. Quelle est l'action sur MoO_4^{--}: a) d'un acide; b) de Na_2HPO_4 en présence de HNO_3; c) de $SnCl_2$ et NH_4CNS?

13. Comment séparer et identifier l'ion WO_4^{--}?

14. Comment séparer les ions Ti^{++++} des ions VO_3^- et Al^{+++}?

CHAPITRE VIII

ANIONS

§ 87. Classification des anions

La classification des anions est fondée généralement sur les différences de solubilité des sels de baryum et d'argent des acides correspondants *. Cette classification n'est pas rigoureusement établie. Selon les auteurs, les anions peuvent être répartis en différents nombres de groupes. Or, ici nous allons subdiviser les anions à étudier en trois groupes comme le montre le *Tableau 28*.

Dans la majorité des cas les anions ne gênent pas mutuellement leur identification (différence avec les cations). Aussi est-il relativement rare de recourir à des réactions de séparation. La recherche des anions se fait le plus souvent par la méthode fractionnée. De ce fait, les réactifs généraux servent non pas à séparer les groupes, mais seulement à les mettre en évidence. Naturellement, si l'absence du groupe donné est reconnue, les réactions d'identification des anions qui en font partie sont inutiles. Par conséquent, les réactions de groupes facilitent considérablement l'exécution de l'analyse.

Nous avons déjà examiné la plupart des réactions des anions en étudiant les cations. Par exemple, nous avons identifié les cations Ba^{++} et Pb^{++} à l'aide des anions SO_4^{--} et CrO_4^{--}. Inversement, ces derniers peuvent être mis en évidence avec des sels de baryum et de plomb. De façon analogue, le réactif de l'ion Ag^+ est l'ion Cl^- et, réciproquement, l'ion Cl^- peut être caractérisé à l'aide de l'ion Ag^+, et ainsi de suite.

---

* On emploie également des classifications fondées sur d'autres principes. Par exemple, N. Tananaev divise les anions en groupes comme suit : Ier groupe : anions oxydants (MnO_4^-, CrO_4^{--}, NO_3^-, NO_2^-, AsO_4^{---}, $[Fe(CN)_6]^{---}$, etc.) ; IIème groupe : anions réducteurs (Cl^-, Br^-, I^-, S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, CNS^-, AsO_3^{---}, $[Fe(CN)_6]^{--}$, $C_2O_4^{--}$, etc.) ; IIIème groupe : anions indifférents (SO_4^{--}, PO_4^{---}, BO_2^-, SiO_3^{--}, CO_3^{--}, F^-, CH_3COO^-, etc.).

Tableau 28

Classification des anions

Groupe	Caractéristique du groupe	Anions formant le groupe	Réactif général
Ier	Sels de baryum peu solubles dans l'eau	SO_4^{--} (ion sulfate) SO_3^{--} (ion sulfite) $S_2O_3^{--}$ (ion thiosulfate) CO_3^{--} (ion carbonate) PO_4^{---} (ion phosphate) AsO_4^{---} (ion arséniate) AsO_3^{---} (ion arsénite) BO_2^- ou $B_4O_7^{--}$ (ion borate) CrO_4^{--} (ion chromate) F^- (ion fluorure) SiO_3^{--} (ion silicate) $C_2O_4^{--}$ (ion oxalate)	$BaCl_2$ en solution neutre ou faiblement alcaline
IIème	Sels d'argent peu solubles dans l'eau et HNO_3 dilué *	Cl^- (ion chlorure) Br^- (ion bromure) I^- (ion iodure) S^{--} (ion sulfure) CNS^- (ion thiocyanate) $[Fe(CN)_6]^{----}$ (ion ferrocyanure) $[Fe(CN)_6]^{---}$ (ion ferricyanure)	$AgNO_3$ en présence de HNO_3
IIIème	Sels de baryum et d'argent hydrosolubles	NO_3^- (ion nitrate) NO_2^- (ion nitrite) CH_3COO^- (ion acétate) MnO_4^- (ion permanganate)	Pas de réactif général

* Le sulfure d'argent se dissout à chaud dans HNO_3.

PREMIER GROUPE DES ANIONS

Le premier groupe des anions comprend: l'ion sulfate SO_4^{--}, l'ion sulfite SO_3^{--}, l'ion thiosulfate $S_2O_3^{--}$, l'ion carbonate CO_3^{--}, l'ion phosphate PO_4^{---}, l'ion arséniate * AsO_4^{---}, l'ion arsénite AsO_3^{---}, l'ion borate BO_2^- ou $B_4O_7^{--}$, l'ion chromate CrO_4^{--}, l'ion fluorure F^-, l'ion silicate SiO_3^{--}, l'ion oxalate $C_2O_4^{--}$, etc. Les *anions*

* V. dans le § 76 les réactions des anions AsO_4^{---} et AsO_3^{---} et dans le § 54, celles de l'anion CrO_4^{--}.

énumérés donnent avec les ions Ba^{++} *des sels peu solubles dans l'eau et (à l'exception de* $BaSO_4$*) solubles dans les acides.* Aussi les anions du Ier groupe ne précipitent pas dans les solutions acides à l'état de sels de baryum.

En raison de ce qui vient d'être dit, *le réactif général du Ier groupe des anions est* $BaCl_2$ *en solution neutre ou faiblement alcaline* (pH 7 à 9).

Les sels formés d'anions du Ier groupe avec l'ion Ag^+, à la différence des sels dérivés d'anions du IIème groupe, sont solubles dans les acides dilués ou même dans l'eau (Ag_2SO_4 et AgF).

§ 88. Réactions de l'ion sulfate SO_4^{--}

L'ion sulfate est l'anion de l'acide sulfurique H_2SO_4, acide fort, qui ne le cède que de peu en force aux acides halogénés : HCl, HBr et HI, et à l'acide nitrique.

Parmi les sels d'acide sulfurique, ceux de baryum, de strontium et de plomb sont peu solubles dans l'eau ; le sel de calcium est un peu plus soluble. Les autres sulfates sont hydrosolubles.

Les solutions de Na_2SO_4 et K_2SO_4 sont neutres. Par contre, les solutions 0,1 N de $NaHSO_4$ et $KHSO_4$ ont une réaction acide (pH $\approx$ 2). L'ion SO_4^{--} est incolore.

1. Le *chlorure de baryum* $BaCl_2$ (ion Ba^{++}) donne par interaction avec les solutions contenant l'ion SO_4^{--} un précipité blanc de $BaSO_4$. En tant que sel peu soluble d'acide fort, le sulfate de baryum est *insoluble dans les acides.* Cette propriété distingue $BaSO_4$ des sels de baryum de tous les autres anions, ce qui est mis à profit pour l'identification de l'ion SO_4^{--}. Ce procédé d'identification peut se compliquer par la présence dans la solution analysée de l'anion $S_2O_3^{--}$ ou d'un mélange d'ions SO_3^{--} et S^{--}, car dans ces deux cas l'acidification entraîne le dépôt d'un précipité blanc de soufre, insoluble dans les acides comme l'est $BaSO_4$:

$$S_2O_3^{--} + 2H^+ = S\downarrow + SO_2 + H_2O$$
$$2S^{--} + SO_3^{--} + 6H^+ = 3S\downarrow + 3H_2O$$

On peut distinguer $BaSO_4$ du soufre en utilisant la propriété du sulfate de baryum de donner avec $KMnO_4$ des cristaux mixtes roses. A ces fins, à 2 ou 3 ml de solution étudiée, acidifiée par HCl, on ajoute 5 ml d'une solution 0,01 N de $KMnO_4$ et une solution de $BaCl_2$. On réduit ensuite l'excès de $KMnO_4$ par H_2O_2 et la solution se décolore (p. 299), tandis que le précipité devient rose, ce qui prouve la présence de $BaSO_4$. Le permanganate de potassium qui donne ces cristaux mixtes ne réagit pas avec l'eau oxygénée, car il se trouve à l'intérieur des cristaux de $BaSO_4$.

2. Les *sels de strontium* (ion Sr^{++}) donnent un précipité blanc de $SrSO_4$ insoluble dans les acides.

3. Les *sels de plomb* (ion Pb^{++}) forment un précipité blanc de $PbSO_4$ soluble dans les bases fortes et dans l'acétate d'ammonium (§ 68).

4. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ ne donne pas de précipité avec les solutions diluées de sulfates, car Ag_2SO_4 est assez soluble dans l'eau. Mais dans les solutions concentrées de sulfates, il peut se former un précipité de Ag_2SO_4 (blanc).

5. *Réaction microcristalloscopique.* A une goutte de solution où l'on recherche SO_4^{--}, on ajoute une petite goutte de solution de $(CH_3COO)_2Ca$ ou de $Ca(NO_3)_2$ et on chauffe jusqu'à apparition d'un liséré sur les bords. Il se forme des cristaux de gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (v. fig. 23 et 24). Limite de sensibilité : 0,035 µg de SO_4^{--}.

Il ne faut pas employer cette réaction si l'absence des ions SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ et S^{--} n'est pas certaine, sinon, par suite de leur oxydabilité extrême, on pourrait identifier l'ion SO_4^{--} à tort.

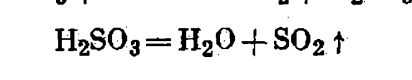
§ 89. Réactions de l'ion sulfite SO_3^{--}

L'ion sulfite est l'anion de l'acide sulfureux H_2SO_3. H_2SO_3 anhydre est inconnu. Lorsque ce produit se dégage à l'état libre, il se décompose partiellement en anhydride et en eau. La solution aqueuse de SO_2 a une réaction acide et contient H_2SO_3 libre, acide de force moyenne.

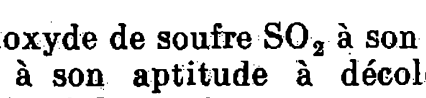
Parmi les sels d'acide sulfureux, seuls ceux des métaux alcalins sont hydrosolubles. Les autres sulfites sont plus ou moins insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides (dans HCl par exemple). Les solutions aqueuses de Na_2SO_3 et K_2SO_3 ont, par suite de leur hydrolyse, une réaction alcaline (pH $\approx$ 9). Par contre, les sels acides des mêmes métaux ont une réaction faiblement acide (pH 4 à 5).

En solution aqueuse, les sulfites s'oxydent progressivement en sulfates. L'anion SO_3^{--} est incolore.

1. Le *chlorure de baryum* $BaCl_2$ donne avec l'ion SO_3^{--} un précipité blanc de $BaSO_3$ qui se dissout dans les acides avec dégagement de SO_2 :



$$BaSO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2SO_3$$



$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2 \uparrow$$

On reconnaît le dioxyde de soufre SO_2 à son odeur caractéristique du soufre brûlant et à son aptitude à décolorer les solutions de $KMnO_4$ et d'iode (voir ci-dessous).

2. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ forme avec les solutions de sulfites un précipité blanc de Ag_2SO_3 soluble dans HNO_3.

3. Les *sels de strontium* (ion Sr^{++}) donnent avec les solutions de sulfites un précipité blanc de $SrSO_3$ (différence avec l'ion $S_2O_3^{--}$).

4. Les *acides* décomposent tous les sulfites (hydrosolubles ou non) avec dégagement de SO_2. On a parlé plus haut (point 1) de l'action des acides sur les sulfites insolubles. Effectuer maintenant la réaction étudiée avec une solution de Na_2SO_3. Elle a pour équation

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow$$

Pour identifier SO_2, on utilise son aptitude à décolorer les solutions d'iode ou de $KMnO_4$. La réaction entre SO_2 et l'iode se déroule ainsi :

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = 4H^+ + SO_4^{--} + 2I^-$$

Le permanganate de potassium $KMnO_4$ oxyde SO_2 en acide sulfurique et en acide dithionique $H_2S_2O_6$. Equations des réactions

$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = \\ = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + H_2SO_4$$

$$6SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = \\ = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + H_2S_2O_6$$

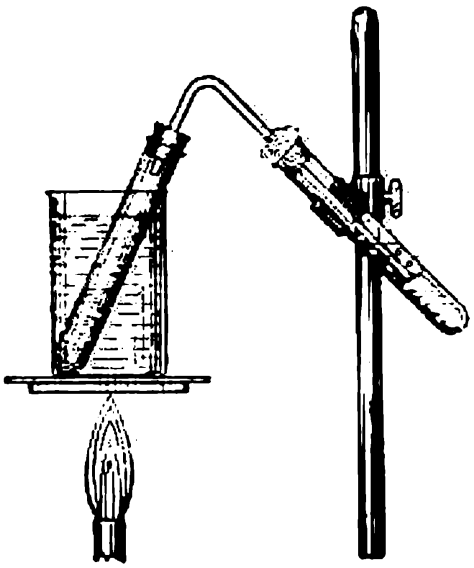


Fig. 42. Appareil pour l'identification de l'ion SO_3^{--} (et de CO_3^{--})

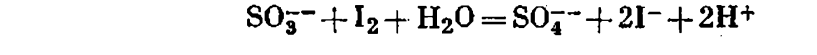
L'expérience se fait de la façon suivante. On met la solution où l'on recherche l'ion SO_3^{--}, Na_2SO_3 par exemple, dans un tube à essai muni d'un tube à dégagement (fig. 42). On ajoute HCl ou H_2SO_4, on plonge le tube dans un becher rempli d'eau bouillante et on fait barboter le gaz dégagé dans une solution diluée de $KMnO_4$. (Il est plus commode d'utiliser une solution très diluée d'iode, colorée en bleu par addition d'empois d'amidon.) SO_2 réduit I_2 en HI et la coloration bleue disparaît.

Pour que la décoloration se fasse rapidement et que la réaction soit assez sensible, il faut employer des solutions très diluées tant de $KMnO_4$ que d'iode (ne pas prendre plus d'une goutte de solution de $KMnO_4$ ou d'iode dont on dispose dans le laboratoire, pour un demi-tube à essai d'eau).

Il se produit aussi un dégagement de SO_2 quand on acidifie des thiosulfates (§ 90). Par action des acides, les sulfures dégagent de H_2S qui décolore aussi les solutions d'iode et de $KMnO_4$. L'essai étudié n'est donc pas applicable en présence des ions $S_2O_3^{--}$ et S^{--}.

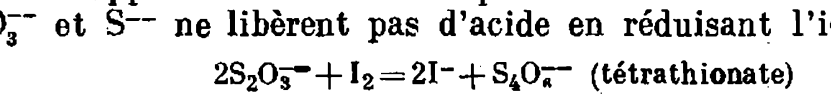
5. *Réactions de réduction dues à l'ion* SO_3^{--}. L'iode est réduit non seulement par SO_2 gazeux, mais aussi par les solutions de sul-

fites :

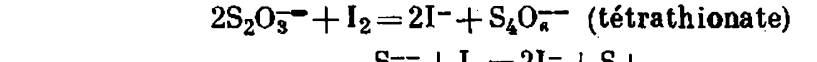


$$SO_3^{--} + I_2 + H_2O = SO_4^{--} + 2I^- + 2H^+$$

La solution acquiert alors une réaction acide, ce qui est un indice supplémentaire de la présence de l'ion SO_3^{--}. Les ions $S_2O_3^{--}$ et S^{--} ne libèrent pas d'acide en réduisant l'iode :

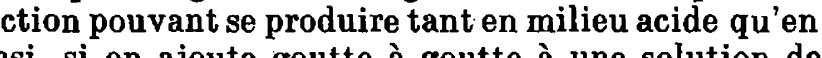


$$2S_2O_3^{--} + I_2 = 2I^- + S_4O_6^{--} \text{ (tétrathionate)}$$



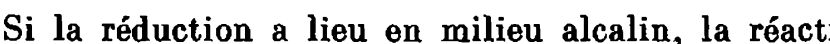
$$S^{--} + I_2 = 2I^- + S\downarrow$$

Le permanganate est également réduit par les sulfites, cette réaction pouvant se produire tant en milieu acide qu'en milieu alcalin. Ainsi, si on ajoute goutte à goutte à une solution de Na_2SO_3 acidifiée par l'acide sulfurique une solution de $KMnO_4$, ce dernier est décoloré (réduction en ions Mn^{++}) :



$$5SO_3^{--} + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5SO_4^{--} + 2Mn^{++} + 3H_2O$$

Si la réduction a lieu en milieu alcalin, la réaction se déroule différemment. La couleur framboise de l'ion MnO_4^- vire au vert par suite de la formation de l'anion manganique MnO_4^{--} qui correspond au manganèse hexavalent. Si on chauffe cette solution verte, elle brunit et il se dépose un précipité d'acide manganeux $MnO(OH)_2$ (v.p. 353). On peut représenter la réaction ainsi :

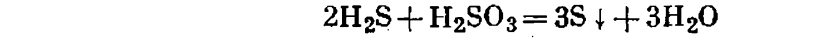


$$3SO_3^{--} + 2MnO_4^- + 3H_2O = 2MnO(OH)_2\downarrow + 3SO_4^{--} + 2OH^-$$

De la même façon l'ion permanganate est réduit en $MnO(OH)_2$ en milieu alcalin par beaucoup d'autres anions réducteurs tels que les ions S^{--}, $S_2O_3^{--}$, AsO_3^{---}, CNS^-, $[Fe(CN)_6]^{----}$ et I^-. Nous utiliserons cette réaction au cours de l'analyse en tant qu'essai préliminaire pour rechercher les ions indiqués. Il est bon d'effectuer parallèlement sur une autre portion de la solution un essai avec une solution d'iode en présence de H_2SO_4 ou de HCl. La décoloration de I_2 indique la présence des plus forts des réducteurs énumérés, à savoir les anions S^{--}, SO_3^{--} et $S_2O_3^{--}$.

6. *Réduction de l'ion* SO_3^{--}. Comme le soufre se trouve dans l'ion SO_3^{--} à une valence intermédiaire (+4), cette valence peut diminuer aussi bien qu'augmenter. En d'autres termes, l'ion SO_3^{--} est susceptible de se réduire aussi bien que de s'oxyder. Les produits de la réduction de SO_3^{--} peuvent être soit le soufre, soit H_2S. Il faut vérifier expérimentalement les réactions correspondantes.

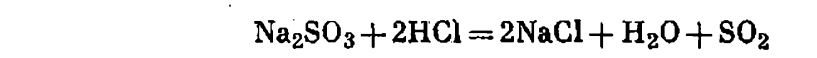
a. On mélange des solutions de Na_2SO_3 et Na_2S et on acidifie le mélange par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Il se forme alors un précipité de soufre libre à la suite de l'oxydation du sulfure d'hydrogène par l'acide sulfureux qui est lui-même réduit en soufre :



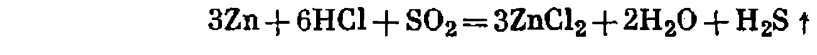
$$2H_2S + H_2SO_3 = 3S\downarrow + 3H_2O$$

b. On ajoute à une solution de sulfite un excès d'une solution 2 N de HCl et une grenaille de zinc métallique. On chauffe. Il se dégage de H_2S qui peut être identifié par son odeur ou par le noircissement d'un papier imprégné d'une solution de $(CH_3COO)_2Pb$ ou de Na_2PbO_2. Equations de réactions :

en tube à essai :

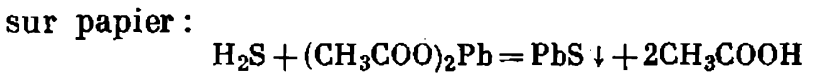


$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2$$



$$3Zn + 6HCl + SO_2 = 3ZnCl_2 + 2H_2O + H_2S \uparrow$$

sur papier :



$$H_2S + (CH_3COO)_2Pb = PbS \downarrow + 2CH_3COOH$$

7. *Décoloration de la fuchsine ou du vert malachite.* Les sulfites peuvent décolorer les solutions de certains colorants organiques tels que la fuchsine et le vert malachite, ce qui peut être utilisé pour la recherche de l'ion SO_3^{--}.

A une goutte de fuchsine ou de vert malachite (ou du mélange des deux), on ajoute une goutte de solution étudiée *neutre*. En présence de SO_3^{--} la solution est décolorée.

Les solutions acides sont préalablement neutralisées par addition de $NaHCO_3$; les solutions alcalines sont saturées de CO_2 jusqu'à disparition de la coloration due à une goutte de phénolphtaléine.

Les ions S^{--} gênent la réaction, car ils décolorent aussi les colorants indiqués.

8. Le *nitroprussiate de sodium* $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ colore les solutions neutres de sulfites en rouge rosé. Si on ajoute une solution saturée de $ZnSO_4$, la coloration devient plus nette. Si on additionne une goutte de solution de $K_4[Fe(CN)_6]$, il se forme un précipité rouge. Le mécanisme chimique de cette réaction n'a pas encore été élucidé. Les acides détruisent cette coloration ; les solutions acides doivent donc être neutralisées. L'ion $S_2O_3^{--}$ ne donne pas de réaction analogue. L'ion S^{--} donne avec le nitroprussiate de sodium une coloration violette et gêne donc l'identification de l'ion SO_3^{--}.

§ 90. Réactions de l'ion thiosulfate $S_2O_3^{--}$

L'ion thiosulfate est l'anion de l'acide thiosulfurique $H_2S_2O_3$. Cet acide est encore plus instable que H_2SO_3 et, mis en liberté, se décompose avec formation de SO_2 et de S. Parmi les thiosulfates, ceux des métaux alcalins, ainsi que ceux de strontium, de zinc et de cadmium sont bien solubles dans l'eau. Les autres thiosulfates sont peu solubles. L'ion $S_2O_3^{--}$ est incolore. Les solutions aqueuses de thiosulfates des métaux alcalins ont une réaction quasi neutre.

1. Le *chlorure de baryum* $BaCl_2$, additionné en excès, forme avec l'anion $S_2O_3^{--}$ un précipité blanc de BaS_2O_3. Comme le thio-

sulfate de baryum donne facilement des solutions sursaturées, il faut frotter les parois du tube à essai avec une baguette de verre pendant la réaction.

2. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$, ajouté en quantité appréciable, donne un précipité blanc de $Ag_2S_2O_3$ qui jaunit rapidement, puis brunit et enfin devient noir par suite de sa transformation en sulfure d'argent :

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S\downarrow + H_2SO_4$$

C'est une des réactions les plus caractéristiques de l'ion $S_2O_3^{--}$. Quand on l'effectue, il faut se rappeler que le précipité de $Ag_2S_2O_3$ se dissout dans un excès de thiosulfate en donnant les ions complexes $[Ag(S_2O_3)]^-$ et $[Ag_2(S_2O_3)_3]^{----}$. Aussi le précipité ne peut-il se former que si les ions Ag^+ sont en excès.

3. Les *acides* dégagent des solutions de thiosulfates l'acide $H_2S_2O_3$ libre qui se décompose en H_2O, SO_2 et soufre :

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2S_2O_3$$

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2\uparrow + S\downarrow$$

Le soufre formé dans cette réaction trouble la solution et ceci d'autant plus vite que la concentration de la solution est plus forte et sa température plus élevée. Comme, dans les mêmes conditions, les sulfures dégagent SO_2 sans formation de soufre (qui précipite dans le cas des thiosulfates en formant un trouble), cette réaction permet d'identifier $S_2O_3^{--}$ en présence de SO_3^{--} et constitue une des réactions les plus importantes de l'ion thiosulfate.

4. La *solution iodée* est décolorée par les solutions de thiosulfates avec formation de tétrathionates (sels de l'acide tétrathionique $H_2S_4O_6$) :

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

La réaction entre l'iode et le thiosulfate a une très grande importance en analyse quantitative.

5. Le *permanganate de potassium* $KMnO_4$ est réduit par les thiosulfates en milieu acide en cations Mn^{++} et en milieu alcalin, en $MnO(OH)_2$ qui donne un précipité brun. Il se forme des sulfates et tétrathionates.

6. Le *chlorure de fer (III)* donne avec les solutions de thiosulfates une coloration violet foncé qui disparaît rapidement ; cette coloration est vraisemblablement due à la formation du thiosulfate de fer (ou du complexe correspondant). La coloration disparaît par suite de la réduction du fer (III) en fer (II) :

$$2Fe^{+++} + 2S_2O_3^{--} = 2Fe^{++} + S_4O_6^{--}$$

§ 91. Réactions de l'ion carbonate CO_3^{--}

L'ion carbonate est l'anion de l'acide carbonique H_2CO_3, inconnu à l'état libre. Quand on l'obtient à partir de ses sels, il se décompose presque complètement en anhydride carbonique CO_2 et en eau. H_2CO_3 étant un acide extrêmement faible, les carbonates des métaux alcalins ont une réaction alcaline. Parmi les carbonates neutres, seuls ceux de potassium, de sodium et d'ammonium sont hydrosolubles. Les cations des autres groupes sont précipités par l'ion CO_3^{--} sous forme de sels neutres ou basiques et, certains (par exemple Al^{+++}, Cr^{+++} et Ti^{++++}), sous forme d'hydroxydes. Les solutions 0,1 N de Na_2CO_3 et de K_2CO_3 ont une réaction fortement alcaline par suite de leur hydrolyse (pH 11,6). L'ion CO_3^{--} est incolore.

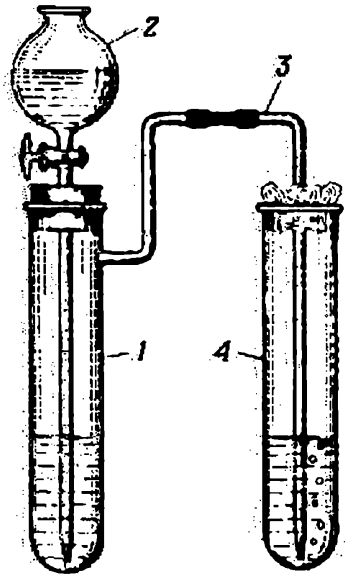


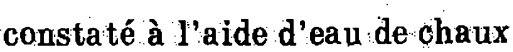
Fig. 43. Appareil pour l'identification de l'ion CO_3^{--}:
1,4—tubes à essai; *2*—ampoule à robinet; *3*—tube de dégagement

1. Le *chlorure de baryum* $BaCl_2$ précipite l'ion CO_3^{--} sous forme de précipité blanc de $BaCO_3$, soluble dans HCl, HNO_3 et CH_3COOH, avec dégagement de CO_2. Par action de H_2SO_4, le carbonate de baryum se transforme en sulfate de baryum encore moins soluble.

2. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ donne un précipité blanc de Ag_2CO_3, soluble dans les acides. Par action de HCl, il se transforme en AgCl.

3. Les *acides* décomposent tous les carbonates avec dégagement de CO_2 (effervescence, bouillonnement):

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2CO_3$$



$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow$$

Le dégagement de CO_2 peut être constaté à l'aide d'eau de chaux ou d'eau de baryte, c'est-à-dire de solutions de $Ca(OH)_2$ ou de $Ba(OH)_2$ qui se troublent par précipitation de $CaCO_3$ ou de $BaCO_3$:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

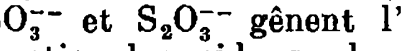
On peut effectuer la réaction dans des appareils tels qu'ils sont représentés fig. 42 et 43. On met dans le tube à essai (fig. 43, *1*) un peu de solution (ou de substance solide) étudiée et on verse avec l'ampoule à robinet (*2*) de H_2SO_4 dilué. On plonge l'extrémité du tube de dégagement (*3*) dans une solution * de $Ca(OH)_2$ ou

* Elle doit être parfaitement limpide.

de $Ba(OH)_2$ qui se trouve dans le tube à essai (*4*). On plonge le tube (*1*) pour quelques minutes dans un becher rempli d'eau chaude. Si le trouble du liquide du tube (*4*) n'est pas net, on remplit le tube (*1*) d'eau distillée chaude à l'aide de l'ampoule à robinet. Ainsi, CO_2 formé dans la réaction sera entièrement chassé du tube (*1*) et passera à travers la solution contenue dans le tube (*4*).

Il faut prendre en considération qu'un léger trouble de l'eau de chaux peut être dû au gaz carbonique de l'air se trouvant dans le tube. Si on emploie $Ba(OH)_2$, le trouble peut être assez intense. Aussi vaut-il mieux employer une solution de $Ca(OH)_2$. Il faut préalablement vérifier si cette dernière est bonne à utiliser *.

Il ne faut pas oublier que, par action d'un excès de CO_2, le trouble dû à $CaCO_3$ (ou $BaCO_3$) apparu d'abord peut disparaître au bout d'un certain temps par suite de la formation d'un sel acide hydrosoluble :



$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

4. *Identification de l'ion* CO_3^{--} *en présence des ions* SO_3^{--} *et* $S_2O_3^{--}$. Les ions SO_3^{--} et $S_2O_3^{--}$ gênent l'identification de CO_3^{--}, car SO_2 dégagé par action des acides sur les sulfites et thiosulfates est absorbé par $Ca(OH)_2$ et peut donner un précipité blanc de $CaSO_3$. Il faut donc oxyder ces ions après les avoir recherchés. Pour cela, avant d'ajouter H_2SO_4 à la solution, on introduit un excès de solution de H_2O_2. Ensuite, on opère comme indiqué plus haut (point 3). L'eau oxygénée peut être remplacée par d'autres oxydants tels que $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$.

§ 92. Réactions de l'ion phosphate PO_4^{---}

L'ion phosphate PO_4^{---} est l'anion de l'acide orthophosphorique H_3PO_4, acide de force moyenne. En tant que triacide, il est susceptible de former trois séries de sels :

phosphates neutres : Na_3PO_4, $Ca_3(PO_4)_2$, etc.
hydrogénophosphates : Na_2HPO_4, $CaHPO_4$, etc.
dihydrogénophosphates : NaH_2PO_4, $Ca(H_2PO_4)_2$, etc.

Parmi les sels de H_3PO_4, sont hydrosolubles ceux des métaux alcalins et d'ammonium, ainsi que les dihydrogénophosphates de métaux alcalino-terreux, $Ca(H_2PO_4)_2$ par exemple. Les autres sels sont peu solubles dans l'eau, mais se dissolvent dans les acides minéraux et beaucoup d'entre eux, dans l'acide acétique ; $FePO_4$ et $AlPO_4$ sont insolubles dans cet acide. Le phosphate de bismuth $BiPO_4$ est peu soluble dans HNO_3 dilué (0,5 N). Les phosphates de métaux alcalins ont une réaction fortement alcaline. Ainsi,

* A ces fins, on peut, par exemple, faire passer de l'air dans l'eau de chaux en soufflant dans un tube.

pour une solution 0,1 M de Na_3PO_4, le calcul montre que pH = 12,8. A la même concentration, une solution de Na_2HPO_4 a un pH de 9,9 et une solution de NaH_2PO_4, un pH de 4,6 (v. *Tableau 15*, p. 229). L'ion PO_4^{---} est incolore.

Pour l'étude des réactions, prenons une solution de Na_2HPO_4.

1. Le *chlorure de baryum* $BaCl_2$ donne avec une solution de Na_2HPO_4 un précipité blanc de $BaHPO_4$ soluble dans les acides (sauf H_2SO_4) :

$$Ba^{++} + HPO_4^{--} = BaHPO_4 \downarrow$$

Si on effectue la réaction en présence de bases ou de NH_4OH, l'ion HPO_4^{--} se transforme en ion PO_4^{---} :

$$HPO_4^{--} + OH^- = PO_4^{---} + H_2O$$

Dans ce cas, c'est $Ba_3(PO_4)_2$ qui précipite :

$$3Ba^{++} + 2PO_4^{---} = Ba_3(PO_4)_2 \downarrow$$

Le précipité se comporte vis-à-vis des acides de la même façon que $BaHPO_4$.

2. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ forme un précipité jaune de Ag_3PO_4 soluble dans HNO_3 et NH_4OH. L'ion AsO_4^{---} qui ressemble beaucoup par ses propriétés à l'ion PO_4^{---} donne avec l'ion Ag^+ un précipité de Ag_3AsO_4 de couleur chocolat.

3. La *mixture magnésienne*, c'est-à-dire un mélange $MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl$, fournit un précipité cristallisé blanc de $MgNH_4PO_4$:

$$HPO_4^{--} + NH_4OH + Mg^{++} = MgNH_4PO_4 \downarrow + H_2O$$

Cette réaction a été étudiée au § 22. Elle peut être également utilisée pour l'identification microcristalloscopique de l'ion PO_4^{---}. Dans ce cas, on ajoute à une goutte de solution étudiée une goutte de solution de NH_4OH et une goutte de solution de NH_4Cl et on met un petit cristal de $MgSO_4$. Il se forme des cristaux caractéristiques de $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (fig. 12 et 13 ; pp. 106 et 107). Limite de sensibilité : 0,01 µg de PO_4^{---}. Dilution limite : 1 : 66 000.

L'ion AsO_4^{---} forme des cristaux analogues. A la différence de l'ion AsO_4^{---}, l'ion AsO_3^{---} ne donne pas de précipité avec la mixture magnésienne si sa concentration n'est pas trop élevée.

4. Le *réactif molybdique*, c'est-à-dire la solution de molybdate d'ammonium $(NH_4)_2MoO_4$ dans HNO_3, forme avec les phosphates un précipité cristallisé jaune caractéristique de phosphomolybdate d'ammonium correspondant à la formule $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ *.

Equation de la réaction

$$PO_4^{---} + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{--} + 24H^+ = (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] \downarrow + 10H_2O$$

* Plus exactement $(NH_4)_3(H_3O)_4[P(Mo_2O_7)_6]$.

Tout comme le précipité déposé par l'anion AsO_4^{---}, le précipité de phosphomolybdate d'ammonium se dissout dans un excès de phosphate avec formation d'anions complexes. Il faut donc *prendre un grand excès de réactif*. A 2 ou 3 ml de réactif molybdique chauffé à 50-60° on ajoute goutte à goutte un cinquième de son volume de solution étudiée. Si c'est nécessaire, on abandonne au repos. La sensibilité de la réaction est augmentée par addition de NH_4NO_3 solide (effet des ions communs NH_4^+ qui abaissent la solubilité du précipité).

La présence de réducteurs dans la solution, par exemple d'ions SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, S^{--}, gêne la réaction, car ils réduisent Mo^{VI} en bleu de molybdène ($Mo_3O_8 \cdot xH_2O$) ; la solution devient ainsi colorée en bleu. Il ne doit pas y avoir non plus de grandes quantités de chlorures. Pour oxyder les réducteurs et éliminer la majeure partie des ions Cl^-, il faut faire bouillir 1 ou 2 ml de solution étudiée avec 2 ou 3 ml de solution concentrée de HNO_3, après quoi, on effectue sur la solution obtenue la réaction indiquée ci-dessus.

5. *Réaction à la touche.* Comme il a été dit lors de l'étude des composés complexes, le molybdène hexavalent qui complexe les ions AsO_4^{---} ou PO_4^{---} possède une réactivité élevée et peut oxyder des corps que les molybdates simples n'oxydent pas. On peut citer parmi ces corps la benzidine $C_{12}H_8(NH_2)_2$ qui forme par oxydation un composé de couleur bleue ; le bleu de molybdène obtenu dans la réaction possède la même couleur. Cette circonstance, ainsi que le fait qu'une molécule de phosphate fixe et, par conséquent, active 12 molécules de MoO_3, rend la réaction entre $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ et la benzidine extrêmement sensible. Elle s'effectue de la façon suivante. On dépose sur un morceau de filtre sans cendres une goutte de solution acidulée où l'on recherche PO_4^{---}, une goutte de solution nitrique de molybdate d'ammonium et une goutte de benzidine. Pour abaisser l'acidité de la solution, on développe la tache humide dans des vapeurs d'ammoniac ou on la traite par une goutte de CH_3COONa. En présence de PO_4^{---}, il apparaît alors une coloration bleue dont l'intensité dépend de la concentration des ions PO_4^{---}.

Dans ces conditions l'ion AsO_4^{---} ne réagit pas, car à froid la formation de $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$ est très lente. Mais un sel analogue (quoique insoluble dans l'eau) est formé par l'ion SiO_3^{--} dont la présence en petites quantités est toujours possible du fait de l'extraction par les solutions de traces de silicates provenant du verre des récipients. Aussi vaut-il mieux réaliser cette expérience en présence d'acide tartrique qui empêche la formation des acides silici et arsénimolybdiques, car il forme avec l'acide molybdique des composés complexes très stables. Par contre, l'acide phosphomolybdique se forme même en présence d'acide tartrique.

La recherche de l'ion PO_4^{---} par cette méthode s'effectue comme il a été décrit plus haut, avec cette seule différence qu'on emploie comme réactif une solution de molybdate d'ammonium contenant de l'acide tartrique. Avant d'ajouter CH_3COONa (ou de faire agir NH_3), il est bon pour accélérer la réaction de mettre la tache humide au-dessus d'une toile métallique chaude. La réaction permet d'identifier 1,5 μg de PO_4^{---} en présence d'une quantité 500 fois plus grande d'acide silicique.

6. La *recherche des ions* PO_4^{---}, AsO_4^{---} et AsO_3^{---} dans le cas où ils sont présents ensemble peut être opérée selon le schéma que donne le *Tableau 29*.

Tableau 29

Analyse d'un mélange d'anions PO_4^{---}, AsO_4^{---} et AsO_3^{---}

1. Séparation de AsO_4^{---} et PO_4^{---} de AsO_3^{---}. Ajouter à la solution étudiée un peu de solution 2 N de NH_4Cl et NH_4OH (jusqu'à l'apparition d'odeur), faire agir une solution de sel de magnésium. Si le précipité ne se dépose pas, frotter les parois du tube à essai avec une baguette de verre et laisser reposer. Après 15 minutes de repos, séparer le précipité formé par filtration et le laver à l'eau contenant un peu de NH_4OH (pour diminuer la solubilité du précipité)

Filtrat : AsO_3^{---} (et d'autres anions)	**Précipité :** $MgNH_4AsO_4$, $MgNH_4PO_4$ et d'autres sels de magnésium *
2. Identification de l'ion AsO_3^{---}. Acidifier la solution avec de l'acide chlorhydrique 2 N, la chauffer et y faire passer un courant de H_2S. La formation rapide d'un précipité jaune de As_2S_3 **, soluble dans NH_4OH et qui reprécipite si on acidifie la solution, indique la présence de AsO_3^{---}	3. Identification des ions AsO_4^{---} et PO_4^{---}. Dissoudre le précipité dans de l'acide acétique 2 N et identifier les ions AsO_4^{---} et PO_4^{---} dans des portions séparées a. Ion AsO_4^{---}. A une portion de la solution acidifiée par un égal volume de HCl concentré (densité relative 1,19), ajouter quelques gouttes *** de KI et 1 ou 2 ml de benzène C_6H_6. L'apparition (par agitation) d'une coloration violette de la couche benzénique (dégagement de I_2) indique la présence de l'ion **** AsO_4^{---} b. Ion PO_4^{---}. Effectuer sur une goutte de solution la réaction à la touche de PO_4^{---} avec $(NH_4)_2MoO_4$ en présence d'acide tartrique (§ 92, point 5). En l'absence de AsO_4^{---}, on peut aussi identifier PO_4^{---} par action du réactif molybdique en présence de HNO_3 (§ 92, point 4)

* Formés grâce à la présence d'autres anions dans la solution étudiée.

** La formation très lente d'un précipité de As_2S_3 peut être due à la précipitation incomplète de AsO_4^{---} à l'état de $MgNH_4AsO_4$ (réduction lente de AsO_4^{---} en AsO_3^{---} et la précipitation de celui-ci par l'hydrogène sulfuré).

*** La solution de KI ne doit pas contenir de KIO_3 en tant qu'impureté.

**** En présence d'oxydants (NO_2^-, CrO_4^{--}) qui peuvent coprécipiter avec $MgNH_4AsO_4$ et $MgNH_4PO_4$, la réaction décrite n'est pas sûre. Dans ce cas, il faut acidifier une partie de la solution par un égal volume de HCl concentré et y faire passer un courant de H_2S. Un précipité jaune de As_2S_5 indique la présence de l'ion AsO_4^{---}.

§ 93. Réactions des ions borate $B_4O_7^{--}$ et BO_2^-

L'acide borique (orthoborique) libre H_3BO_3 est un solide cristallisé blanc, assez soluble dans l'eau et qui appartient aux acides les plus faibles. Toutefois, ses sels appelés borates ne correspondent pas, par leur composition, à l'acide orthoborique H_3BO_3, mais à l'acide métaborique HBO_2 ou plutôt à l'acide tétraborique $H_2B_4O_7$.

Parmi les borates, seuls ceux des métaux alcalins sont hydrosolubles. Le plus important d'entre eux, le tétraborate de sodium $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ est appelé borax. En tant que sels d'acide très faible, tous les borates solubles sont fortement hydrolysés en solution aqueuse et ont une réaction alcaline. Les borates insolubles dans l'eau se dissolvent dans les acides. Les solutions de borates sont incolores.

1. Le *chlorure de baryum* $BaCl_2$ donne avec une solution pas trop diluée de $Na_2B_4O_7$ un précipité blanc de métaborate de baryum $Ba(BO_2)_2$ soluble dans les acides. Sa formation peut être représentée par l'équation

$$B_4O_7^{--} + 3H_2O \rightleftarrows 2BO_2^- + 2H_3BO_3$$
$$Ba^{++} + 2BO_2^- \rightleftarrows Ba(BO_2)_2$$
$$B_4O_7^{--} + Ba^{++} + 3H_2O \rightleftarrows Ba(BO_2)_2\downarrow + 2H_3BO_3$$

2. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ donne un précipité blanc de $AgBO_2$, soluble dans HNO_3 et NH_4OH :

$$B_4O_7^{--} + 2Ag^+ + 3H_2O = 2AgBO_2\downarrow + 2H_3BO_3$$

3. *Réaction au papier de curcuma* *. Imprégner un papier de curcuma avec une solution de borate acidifiée, puis le sécher. Le papier se colore en rouge-brun. Par action des bases, la coloration devient vert-noir ou (pour les solutions très diluées) violette. La réaction est tout à fait caractéristique.

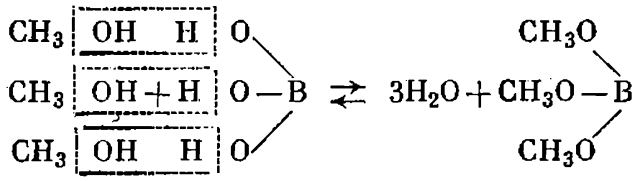
4. *Coloration de la flamme.* Les composés volatils du bore colorent la flamme en vert. Comme les borates ne sont pas volatils, la réaction s'effectue par une des deux méthodes suivantes.

a. On mélange (sur un verre de montre ou sur le couvercle d'un creuset) un peu de corps solide, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ par exemple, avec de la poudre de CaF_2 et on mouille ce mélange avec quelques gouttes de H_2SO_4 concentré. Il se forme alors un composé du bore (BF_3) tellement volatil qu'une parcelle de ce mélange placée sur l'extrémité d'une baguette de verre approchée d'une flamme *sans la toucher* colore le bord de la flamme en vert au bout d'un certain temps.

* On appelle papier de curcuma des bandes de papier-filtre sans cendre, imprégnées de teinture de curcuma et séchées à l'obscurité et à l'air.

b. On évapore à sec * dans un creuset une solution de $Na_2B_4O_7$, on ajoute au résidu sec environ 1 ml de H_2SO_4 concentré, ainsi que 1 ou 2 ml (pas plus !) d'alcool, de préférence méthylique, et on enflamme. La flamme de l'alcool prend sur ses bords la coloration verte caractéristique. Cette réaction s'explique ainsi. Les alcools sont des dérivés des hydrocarbures obtenus en substituant aux atomes d'hydrogène de leurs molécules des groupements hydroxyles. Ainsi, l'alcool méthylique CH_3OH est le dérivé hydroxylé du méthane CH_4. L'éthanol ou alcool éthylique C_2H_5OH dérive de l'éthane C_2H_6, etc. Une des propriétés caractéristiques des alcools est leur propriété de former des esters avec les acides. Ces composés peuvent être considérés comme produits de substitution des groupements CH_3, C_2H_5, etc., à des hydrogènes de l'acide. Dans le cas présent, il se forme l'ester méthylborique $B(OCH_3)_3$ qui, en tant que composé volatil du bore, donne à la flamme sa couleur caractéristique.

La réaction peut être représentée par l'équation



§ 94. Réactions de l'ion fluorure F^-

L'ion F^- est l'anion de l'acide fluorhydrique HF, liquide volatil qui bout à 19°,4. Sa vapeur a une odeur vive et est *fortement toxique*. A la différence des autres acides halogénés, HF est de force moyenne. Sa particularité réside dans l'incapacité des ions F^- de s'oxyder par les réactifs chimiques pour donner F_2 libre, car celui-ci est le plus fort de tous les oxydants connus. Il se différencie également de ces acides en ce que le fluorure d'argent est hydrosoluble, alors que AgCl, AgBr et AgI sont pratiquement insolubles dans l'eau.

Les fluorures des métaux alcalins et d'ammonium, ainsi que ceux d'aluminium, d'étain et de mercure sont hydrosolubles. Les fluorures des métaux alcalino-terreux, de plomb, de cuivre et de zinc ne le sont pas.

En solution aqueuse, la réaction des fluorures est voisine de la neutralité. L'ion F^- est incolore.

1. Le *chlorure de baryum* $BaCl_2$ donne avec l'ion F^- un précipité blanc volumineux de BaF_2 soluble dans un excès d'acide minéral et dans les sels ammoniacaux.

* Comme H_3BO_3 libre se volatilise avec la vapeur d'eau, on ne peut évaporer des solutions acides de borates. Il faut préalablement les alcaliniser par NaOH.

2. Le *chlorure de calcium* $CaCl_2$ forme un précipité blanc de CaF_2 peu soluble dans les acides minéraux et insoluble dans l'acide acétique.

3. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ ne donne pas de précipité avec l'ion F^-.

4. *Formation de* SiF_4. Une propriété caractéristique de HF est d'entrer en interaction avec SiO_2 et les silicates pour former le fluorure de silicium SiF_4 gazeux.

On met dans un tube à essai *sec* un peu de fluorure solide (CaF_2 par exemple) et on le traite par quelques gouttes de H_2SO_4 concentré. On porte ensuite sur la boucle d'un fil de platine une goutte d'eau dans le tube à essai et on laisse reposer. L'eau de la goutte devient trouble par suite de la formation d'un précipité d'acide silicique.

Au cours de la réaction, le fluorure réagit avec H_2SO_4 selon la réaction

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF\uparrow$$

Le fluorure d'hydrogène obtenu ainsi attaque les silicates du verre du tube en donnant du fluorure de silicium SiF_4 gazeux. La composition du verre ordinaire répond à peu près à la formule

$$Na_2SiO_3 \cdot CaSiO_3 \cdot 4SiO_2$$

on peut donc représenter la réaction qui se produit par équation *

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

Enfin, SiF_4, obtenu par interaction avec l'eau qui se trouve sur la boucle du fil de platine, forme un gel d'acide orthosilicique H_4SiO_4 :

$$SiF_4 + 4H_2O = H_4SiO_4\downarrow + 4HF$$

La formation d'acide orthosilicique est la raison pour laquelle la goutte devient trouble. C'est la réaction la plus caractéristique de l'ion F^-.

Pour identifier F^- dans une solution par le procédé indiqué, il faut évaporer celle-ci à sec. Au lieu de cela, on peut précipiter l'ion F^- par $CaCl_2$ en présence de CH_3COOH, filtrer le précipité de CaF_2, *le sécher avec soin* et y rechercher F^- comme il a été indiqué plus haut.

5. *Réaction à la touche.* Si on mélange une goutte de solution d'alizarine avec une goutte de solution d'un sel de zirconium, le nitrate de zirconyle $ZrO(NO_3)_2$ par exemple, il se forme un précipité d'une laque d'alizarine-zirconium colorée en violet.

Si on ajoute ensuite au mélange obtenu un peu de fluorure, les ions zirconium seront engagés dans un complexe plus stable

* Au cours de la réaction, il se forme, outre SiF , des fluosilicates de sodium et de calcium Na_2SiF_6 et $CaSiF_6$.

$[ZrF_6]^{--}$. Par conséquent, la coloration violette de la laque disparaît et on voit apparaître la coloration jaune verdâtre de l'alizarine (p. 283).

La réaction peut être représentée schématiquement de la façon suivante :

$$\underset{\text{laque violette}}{\text{Zr-alizarine}} + 6F^- \rightleftarrows [ZrF_6]^{--} + \underset{\text{jaune verdâtre}}{\text{alizarine}}$$

Les phosphates et les oxalates gênent la réaction.

6. *Réaction microcristalloscopique.* A une goutte de solution étudiée acidifiée par HCl, on ajoute un peu d'acide silicique (solide),

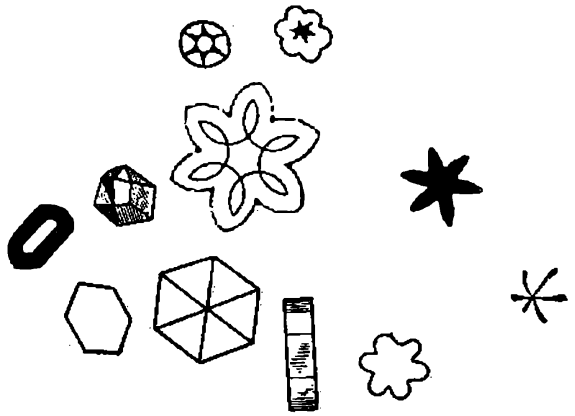


Fig. 44. Cristaux de Na_2SiF_6

puis une parcelle de NaCl. Il se forme des cristaux de fluosilicate de sodium Na_2SiF_6 (fig. 44), parfois colorés en rose pâle. Limite de sensibilité : 0,4 μg de F^-. Dilution limite : 1 : 2 500.

§ 95. Réactions de l'ion silicate SiO_3^{--}

Les composés extrêmement variés du silicium, appelés silicates, existent dans la nature et certains d'entre eux peuvent être obtenus synthétiquement. Ce sont des sels de différents acides siliciques : métasilicique H_2SiO_3, orthosilicique H_4SiO_4 et polysiliciques $H_4Si_3O_8$, $H_2Si_2O_5$, $H_2Si_3O_7$, etc. Leur composition se traduit par la formule générale $mSiO_2 \cdot nH_2O$.

Dans la majorité des cas, on n'arrive pas à obtenir les acides siliciques à l'état pur et on doit conclure à leur existence du fait de l'existence de leurs sels. Parmi ceux-ci sont hydrosolubles les sels des métaux alcalins et de l'acide métasilicique appelés « verres solubles » : Na_2SiO_3 et K_2SiO_3. Leurs solutions aqueuses 0,1 N ont une réaction fortement alcaline (pH > 12) par suite de leur hydrolyse. Certains silicates insolubles dans l'eau sont décomposés par les acides minéraux avec formation d'acides siliciques libres ;

d'autres, au contraire, ne se décomposent pas ainsi. Les silicates qui ne se dissolvent pas dans l'eau et ne sont pas décomposés par les acides peuvent être mis en solution par fusion avec un mélange de Na_2CO_3 et de K_2CO_3: il se forme alors les silicates solubles des métaux alcalins.

Les solutions de silicates sont incolores.

1. Le *chlorure de baryum* $BaCl_2$ donne avec l'ion SiO_3^{--} un précipité blanc de $BaSiO_3$. Les acides le décomposent avec formation d'un précipité gélatineux, mélange de plusieurs acides siliciques.

2. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ forme dans les solutions de silicates un précipité jaune de Ag_2SiO_3 soluble dans HNO_3:

$$SiO_3^{--} + 2Ag^+ = Ag_2SiO_3\downarrow$$

3. Les *acides dilués*, si on les ajoute lentement à des solutions de silicates pas très diluées, donnent un gel d'acides siliciques. Parfois, tout le contenu du tube à essai se prend en gelée. Si on ajoute rapidement un excès d'acide, en particulier à des solutions diluées de silicates, le précipité n'est pas obtenu instantanément, et il est lent à se former, les acides siliciques restant en solution à l'état colloïdal (sol). On peut obtenir partiellement une solution colloïdale quand il se forme un gel. Aussi la précipitation des acides siliciques par les acides ne peut-elle être complète.

Pour séparer entièrement les acides siliciques, on évapore la solution à sec plusieurs fois avec HCl concentré. Les acides siliciques passent alors à l'état insoluble et, après traitement du résidu par l'eau acidifiée, deviennent aisément filtrables.

4. Les *sels ammoniacaux* libèrent l'acide silicique de ses solutions plus complètement que les acides. Cette réaction est due à la rupture de l'équilibre d'hydrolyse du silicate par fixation des ions OH^- par les ions NH_4^+ provenant du sel d'ammonium:

$$\begin{array}{c} SiO_3^{--} + 2H_2O = H_2SiO_3 + 2OH^- \\ 2OH^- + 2NH_4^+ = 2NH_4OH \\ \hline SiO_3^{--} + 2H_2O + 2NH_4^+ = H_2SiO_3\downarrow + 2NH_4OH \end{array}$$

Si le précipité n'est pas obtenu à froid, on chauffe la solution quelques minutes au bain-marie.

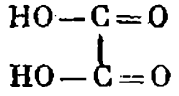
Les aluminates forment par chauffage avec NH_4Cl un précipité de $Al(OH)_3$ semblable à celui du précipité d'acides siliciques (v. p. 280). De même, les composés analogues d'antimoine et d'étain donnent des précipités d'hydroxydes par action de NH_4Cl. Aussi, pour éviter les erreurs, est-il recommandé d'effectuer des réactions témoins de l'ion SiO_3^{--}. Pour cela, on évapore à sec une partie de la solution à étudier, on transfère le résidu sec sur un filtre et on le traite par une solution acétique à 0,5 % de bleu de mé-

thylène. Après lavage à l'eau froide, il reste un précipité gélatineux d'acide silicique coloré en bleu par le bleu de méthylène.

5. *Réaction microcristalloscopique.* On dissout un grain de la substance à étudier dans l'acide fluorhydrique (ou on le traite par une solution de NH_4F dans HCl) sur un porte-objet recouvert d'une couche de paraffine (ou sur une pellicule photographique dont on a enlevé la couche sensible). On met dans la solution obtenue une parcelle de NaCl. En présence de silicium, il se forme des cristaux de $Na_2[SiF_6]$ (fig. 44). Limite de sensibilité : 0,05 μg de Si. Dilution limite : 1 : 20 000.

§ 96. Réactions de l'ion oxalate $C_2O_4^{--}$

L'ion oxalate est l'anion de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ dont la formule développée est



L'acide oxalique libre est une substance blanche qui cristallise avec deux molécules d'eau. Il se dissout bien dans l'eau ; c'est un diacide de force moyenne. Il se sublime facilement par chauffage modéré. Une forte calcination entraîne sa décomposition en H_2O, CO_2 et CO. Parmi les sels de $H_2C_2O_4$, seuls les oxalates des métaux alcalins et de magnésium sont solubles. Les autres oxalates sont peu solubles dans l'eau mais se dissolvent dans les acides minéraux.

L'acide oxalique est caractérisé par son aptitude à former des anions complexes avec les cations Cr^{+++}, Fe^{+++}, Ni^{++} et quelques autres, par exemple $[Cr(C_2O_4)_3]^{---}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{---}$, $[Ni(C_2O_4)_3]^{----}$.

L'anion $C_2O_4^{--}$ est incolore.

1. Le *chlorure de baryum* $BaCl_2$ donne avec l'ion $C_2O_4^{--}$ un précipité blanc de BaC_2O_4, soluble dans les acides minéraux et (à ébullition) dans l'acide acétique.

2. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ forme un précipité blanc caillebotté de $Ag_2C_2O_4$, soluble dans HNO_3 et NH_4OH.

3. Les *sels de calcium* (*ions* Ca^{++}) précipitent l'ion $C_2O_4^{--}$ sous forme de précipité blanc de CaC_2O_4 soluble dans les acides minéraux, mais *insoluble dans l'acide acétique.* Son comportement vis-à-vis de l'acide acétique distingue CaC_2O_4 des sels de calcium de tous les autres anions que nous avons étudiés, à l'exclusion de CaF_2 (et de $CaSO_4$ qui peut être obtenu en cas de fortes concentrations des ions SO_4^{--} dans la solution).

4. Le *permanganate de potassium* $KMnO_4$ *en milieu acide* oxyde l'ion $C_2O_4^{--}$ en CO_2 :

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{--} + 16H^+ = 2Mn^{++} + 8H_2O + 10CO_2\uparrow$$

La réaction s'effectue en chauffant la solution à 70-80°. On peut facilement suivre l'évolution de la réaction par la décoloration du permanganate que l'on ajoute goutte à goutte à la solution étudiée, rendue acide et chauffée. En général, la décoloration ne commence pas immédiatement. L'addition de 1 ou 2 gouttes de $MnSO_4$ accélère catalytiquement la réaction. D'autres réducteurs sont également capables de décolorer (c'est-à-dire de réduire) $KMnO_4$, par exemple les sulfures, les sulfites, les thiosulfates, les nitrites. Aussi, quand on recherche $C_2O_4^{--}$ par cette réaction, faut-il le séparer au préalable des réducteurs en précipitant par $CaCl_2$ en présence de CH_3COOH.

On opère de la façon suivante. On prend dans un tube à essai quelques millilitres de solution étudiée et on l'alcalinise *légèrement* par NaOH. Après avoir éliminé ainsi les acides forts pouvant exister dans la solution et qui auraient gêné la précipitation de CaC_2O_4, on acidifie la solution par l'acide acétique jusqu'à pH = 4 ou 5. On ajoute à la solution acétique un excès de solution de $CaCl_2$ et on chauffe quelques minutes. On filtre le précipité des sels de calcium, on le lave *soigneusement* à l'eau chaude (pour éliminer ce qui pourrait rester des solutions contenant des réducteurs à éliminer) et on le traite, en chauffant, par H_2SO_4 (2N). On sépare le précipité, ajoute à la solution obtenue une goutte de $MnSO_4$, chauffe au bain-marie et additionne goutte à goutte une solution 0,01 N de permanganate. La décoloration de celui-ci indique la présence de l'ion $C_2O_4^{--}$. Bien que l'oxydation de l'ion $C_2O_4^{--}$ par le permanganate se produise en milieu alcalin, elle se déroule toutefois avec une extrême lenteur de sorte qu'on ne peut conclure à l'absence de l'ion $C_2O_4^{--}$ en cas de réaction négative.

5. *L'acide sulfurique concentré* déshydrate à chaud l'acide oxalique et il se dégage des volumes égaux de CO_2 et d'oxyde de carbone CO. Si on enflamme ce dernier, il brûle avec une flamme bleue. Equation de la réaction

$$H_2C_2O_4 = H_2O + CO_2\uparrow + CO\uparrow$$

6. La *résorcine* $C_6H_4(OH)_2$ dissoute dans cent fois son volume (en poids) d'acide H_2SO_4 concentré donne une coloration bleue par chauffage avec des oxalates secs jusqu'à apparition de « fumées » de SO_3.

7. La *calcination* entraîne la décomposition des oxalates accompagnée d'une légère carbonisation. Les oxalates de baryum et des métaux alcalins se transforment par calcination dans les carbonates correspondants en dégageant de l'oxyde de carbone :

$$Na_2C_2O_4 = Na_2CO_3 + CO\uparrow$$

Les oxalates de fer, de nickel, de cobalt, de cuivre et des métaux nobles forment par calcination des métaux libres, tous les autres oxalates donnent des oxydes métalliques.

Les oxalates sont susceptibles de former des complexes avec de nombreux cations qui peuvent par ce fait ne pas être identifiés. Il est donc indispensable d'éliminer les oxalates de la substance à essayer avant de procéder à l'analyse des cations. Cette élimination peut être obtenue soit en chauffant la substance à l'air libre, soit en la traitant à plusieurs reprises par un mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés. On effectue ce traitement à chaud jusqu'à apparition de « fumées » de SO_3 et on le répète plusieurs fois jusqu'à réaction négative pour l'ion $C_2O_4^{--}$. Les ions Ba^{++}, Sr^{++}, Pb^{++} et, partiellement, Ca^{++} précipitent au cours de cette opération à l'état de sulfates peu solubles ; on les met en solution et on les étudie par les procédés déjà connus d'après ce qui précède.

DEUXIÈME GROUPE DES ANIONS

Le deuxième groupe des anions comprend ion chlorure Cl^-, ion bromure Br^-, ion iodure I^-, ion sulfure S^{--}, ion thiocyanate CNS^-, ion ferrocyanure $[Fe(CN)_6]^{----}$, ion ferricyanure $[Fe(CN)_6]^{---}$, etc.

Ces anions sont précipités par l'ion Ag^+ *en solution nitrique, car les sels d'argent formés par eux sont insolubles dans* HNO_3 *dilué* *.

A la différence des anions du IIème groupe, les sels d'argent des anions du IIIème groupe et des anions SO_4^{--} et F^- sont hydrosolubles, tandis que ceux des autres anions du Ier groupe ne sont solubles qu'en présence de HNO_3 dilué.

Par conséquent, le *réactif général des anions du IIème groupe est* $AgNO_3$ *en présence de* HNO_3 *dilué.*

Les ions S^{--} sont oxydés par l'acide nitrique en soufre (ou même en ions SO_4^{--}). Lors des expériences destinées à rechercher des anions du IIème groupe par leur réactif général, il faut acidifier par l'acide nitrique non pas la solution étudiée, mais la solution de nitrate d'argent.

Les sels de baryum des anions du IIème groupe sont hydrosolubles. Aussi, à la différence des anions du Ier groupe, les *anions du IIème groupe ne sont pas précipités par* $BaCl_2$. En solution aqueuse, les anions du IIème groupe sont incolores, à l'exception des ions $[Fe(CN)_6]^{----}$ et $[Fe(CN)_6]^{---}$.

---

* Le sulfure d'argent Ag_2S se dissout dans HNO_3 à chaud.

§ 97. Réactions de l'ion chlorure Cl^-

L'ion chlorure est l'anion de l'acide chlorhydrique HCl, solution aqueuse de chlorure d'hydrogène gazeux. Il appartient aux acides minéraux les plus forts. Les solutions de sels de HCl et de bases fortes (par exemple NaCl, $CaCl_2$) ont une réaction neutre et les solutions de sels de HCl et de bases faibles, une réaction acide. Ce qui vient d'être dit est valable aussi pour les bromures et les iodures, puisque HBr et HI sont des acides aussi forts que HCl.

Parmi les chlorures, sont peu solubles dans l'eau AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, ainsi que les sels basiques de bismuth, d'antimoine et d'étain. Les autres chlorures se dissolvent bien.

1. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ donne avec l'ion Cl^- un précipité blanc caillebotté de AgCl. A la lumière, le précipité devient gris-violet, puis il noircit (décomposition).

En tant que sel peu soluble d'acide fort, AgCl est insoluble dans les acides, dans HNO_3 par exemple. Toutefois, il se dissout bien par action de corps capables de complexer l'ion Ag^+ tels que NH_4OH, $Na_2S_2O_3$, KCN. Dans le cas de NH_4OH, la réaction se déroule ainsi :

$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$$

Si on acidifie la solution, AgCl reprécipite (§ 66) :

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ = AgCl\downarrow + 2NH_4^+$$

A la différence de AgCl ($Ps = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$), AgI a un produit de solubilité beaucoup plus faible ($1{,}5 \cdot 10^{-16}$) et est donc pratiquement insoluble dans l'ammoniaque. AgBr ($Ps = 7{,}7 \cdot 10^{-13}$) et AgCNS ($Ps = 1{,}16 \cdot 10^{-12}$) s'y dissolvent à un très faible degré. Mais même cette très faible solubilité du bromure et du thiocyanate d'argent peut être facilement abaissée à une valeur minime si on emploie comme réactif le carbonate d'ammonium * (à 12 %) qui est, du fait de l'hydrolyse, un mélange tampon de pH $\approx$ 9,2 (v.p. 139).

Si on agite énergiquement avec cette solution le précipité de sels d'argent examinés, le chlorure d'argent est dissous, tandis que le bromure et le thiocyanate d'argent ne se dissolvent presque pas. On filtre le résidu non dissous et on ajoute au filtrat limpide obtenu quelques gouttes de solution de KBr. Dans ces conditions, si la liqueur primitive contenait Cl^-, la concentration des ions Ag^+ dans la solution ammoniacale est suffisante pour que Ps_{AgBr} soit fortement dépassé. Il apparaîtra donc dans la solution un abondant trouble blanc jaunâtre de AgBr. Sa formation indique la présence de Cl^-. En l'absence de celui-ci (en raison de la faible solubilité

* On ne peut employer dans cette réaction la solution de $(NH_4)_2CO_3$ utilisée pour la précipitation des cations du IIème groupe puisqu'on y ajoute de l'ammoniaque.

du bromure et du thiocyanate d'argent dans le carbonate d'ammonium), la solution restera presque limpide (plus précisément, il apparaîtra un trouble à peine visible *).

Pour dissoudre AgCl, on peut aussi utiliser un mélange spécial contenant 0,25 M de NH_4OH, 0,25 M de KNO_3 et 0,01 M de $AgNO_3$ par litre. Outre NH_4OH, ce mélange contient des ions $[Ag(NH_3)_2]^+$ qui sont un des produits de la réaction qui a lieu lors de la dissolution des halogénures d'argent dans l'ammoniaque:

$$AgBr + 2NH_4OH \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Br^- + 2H_2O$$

Ces ions abaissent la solubilité de ces halogénures, c'est-à-dire qu'ils déplacent l'équilibre de la réaction vers la gauche. Ce mélange spécial qui dissout assez bien AgCl ne dissout presque pas AgBr. Par conséquent, si on le fait agir sur un mélange de AgCl, AgBr et AgI, seul AgCl passe dans la solution où on peut l'identifier après séparation du résidu non dissous en acidifiant le filtrat par HNO_3. Si AgCNS est présent dans le précipité, il vaut mieux employer $(NH_4)_2CO_3$ en tant que solvant pour la recherche de Cl^-.

2. H_2SO_4 *concentré*, agissant sur des chlorures secs (NaCl ou KCl), les fait dégager HCl gazeux (odeur, rougissement du papier de tournesol bleu humide approché de l'ouverture du tube à essai). Equation de la réaction

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

3. *Action des oxydants.* Comme le montre la valeur élevée du potentiel normal d'oxydo-réduction du couple $Cl_2/2Cl^-$ ($E_0 = +1{,}36$ V), Cl_2 libre est un oxydant très fort et l'ion Cl^- un réducteur faible. Mais les oxydants ayant des potentiels d'oxydo-réduction encore plus forts oxydent l'ion Cl^- en Cl_2.

C'est le cas, par exemple, de $KMnO_4$, PbO_2 et $KClO_3$ en milieu acide. Il est parfois possible d'oxyder les ions Cl^- en faisant agir des oxydants de potentiels inférieurs à celui du chlore si on choisit convenablement la concentration des substances réagissantes. Si on ajoute à une solution de chlorure quelques gouttes de H_2SO_4 concentré, un peu de MnO_2 solide ($E_0 = +1{,}24$ V) et qu'on chauffe, on observe un dégagement de Cl_2 (odeur, bleuissement du papier à l'amidon ** approché de l'ouverture du tube à essai):

$$MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+ \rightleftarrows Cl_2\uparrow + Mn^{++} + 2H_2O$$

Le fait que la réaction se produit dans le sens indiqué s'explique par la forte concentration des ions H^+ dans la solution, concentration qui élève notablement le potentiel d'oxydo-réduction du

* Pour être sûr des résultats de la réaction, il faut l'effectuer avec un mélange: a) de AgCl, AgBr et AgCNS; b) de AgBr et AgCNS (sans AgCl), et comparer l'intensité du trouble obtenu dans les deux cas.

** On appelle ainsi le papier-filtre imprégné d'empois d'amidon et d'une solution d'iodure de potassium. L'interaction de KI et Cl_2 libère I_2 qui colore l'amidon en bleu.

couple MnO_2/Mn^{++}. On peut le vérifier en écrivant l'équation de Nernst pour ce couple.

Comme les potentiels d'oxydo-réduction des couples $Br_2/2Br^-$ ($E_0 = +1{,}07$ V) et $I_2/2I^-$ ($E_0 = +0{,}54$ V) sont inférieurs à celui du couple $Cl_2/2Cl^-$, *tous les oxydants qui oxydent les ions* Cl^- *en* Cl_2 *doivent à plus forte raison oxyder les ions* I^- *et* Br^- *avec dégagement de* I_2 *et* Br_2 *libres.* Il faut noter que l'anion Cl^-, réducteur assez faible, n'est pas capable de réduire $KMnO_4$ en $MnO(OH)_2$ en milieu alcalin.

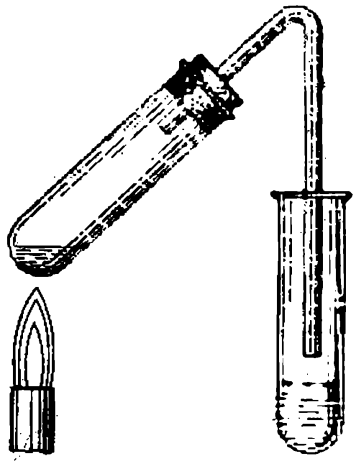
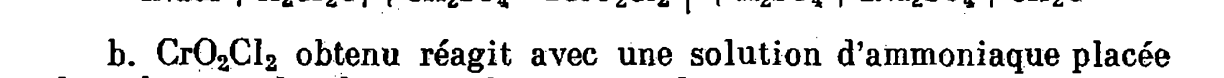


Fig. 45. Identification de l'ion Cl^- par la réaction avec $K_2Cr_2O_7$ et H_2SO_4

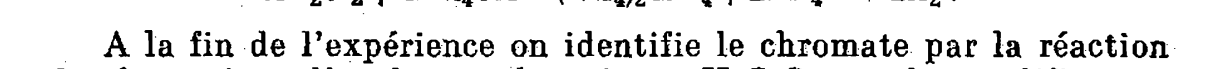
4. *Réaction au dichromate de potassium* $K_2Cr_2O_7$ *et à l'acide sulfurique.* On broie en poudre fine dans un mortier un peu de chlorure solide (HCl par exemple) avec une quantité environ trois fois son poids de $K_2Cr_2O_7$ et on met le mélange dans un tube à essai sec muni d'un tube de dégagement (fig. 45). On verse dans le tube un peu de H_2SO_4 concentré, on met le bouchon et on introduit l'extrémité du tube de dégagement dans un autre tube à essai contenant 1 à 2 ml d'ammoniaque diluée. *Il ne faut pas plonger l'extrémité du tube dans* NH_4OH, *car celle-ci pourrait être aspirée dans le tube contenant* H_2SO_4, *ce qui pourrait provoquer une explosion.* On chauffe légèrement le tube contenant le mélange réactionnel *en surveillant constamment la position du tube de dégagement.* Il se produit les réactions suivantes.

a. Par action de $K_2Cr_2O_7$ sur le chlorure en présence de H_2SO_4, il se forme un composé volatil du chrome appelé chlorure de chromyle CrO_2Cl_2:



$$4NaCl + K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 = 2CrO_2Cl_2\uparrow + K_2SO_4 + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$$

b. CrO_2Cl_2 obtenu réagit avec une solution d'ammoniaque placée dans le second tube pour former un chromate:



$$CrO_2Cl_2 + 4NH_4OH = (NH_4)_2CrO_4 + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

A la fin de l'expérience on identifie le chromate par la réaction de formation d'acide perchromique H_2CrO_6 après acidification de la solution par H_2SO_4 (p. 290).

On peut aussi prendre une goutte de solution sur la boucle d'un fil et la transférer dans un tube à essai contenant 2 ou 3 gouttes d'une solution 2 N de CH_3COOH en faisant agir une goutte de solution de $BaCl_2$. La formation d'un précipité jaune (trouble) de $BaCrO_4$ indique la présence de l'ion CrO_4^{--}.

Comme en l'absence de fluorures, le chrome ne peut se volatiliser que sous forme de CrO_2Cl_2, on peut conclure à la présence

de chlorures (ions Cl^-) dans la substance étudiée si on identifie dans la goutte les ions CrO_4^{--}.

Dans les conditions de l'expérience, les fluorures donnent du fluorure de chromyle CrO_2F_2 liquide (mais volatil) et gênent ainsi la réaction. Par contre, les ions Br^- et I^- ne la gênent pas.

L'expérience décrite doit être *exécutée soigneusement*, car si $K_2Cr_2O_7$ en provenance du mélange réactionnel ou des parois du tube pénètre dans la goutte, l'ion Cl^- risque d'être « identifié » à tort *. La réaction étudiée est utilisée pour identifier l'ion Cl^- en présence de Br^- et de I^-, parallèlement à la réaction décrite au point 1.

§ 98. Réactions de l'ion bromure Br^-

L'ion bromure est l'anion de l'acide bromhydrique HBr qui, tout comme HCl, est une solution aqueuse de bromure d'hydrogène gazeux. HBr est un acide aussi fort que HCl. Parmi les sels d'acide bromhydrique (bromures), seuls Ag_2Br, $HgBr_2$ et $PbBr_2$ sont insolubles dans l'eau (analogie avec les chlorures). En général, les bromures se ressemblent par leurs propriétés aux chlorures et ne s'en distinguent principalement que par une stabilité légèrement moins forte à l'action des oxydants.

1. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ donne avec les solutions de bromures un précipité jaunâtre de AgBr insoluble dans HNO_3 et dans une solution ammoniacale de $AgNO_3$ et légèrement soluble dans NH_4OH. Le bromure d'argent se décompose facilement par action de poudre de zinc en présence d'eau ou d'une solution 2 N de H_2SO_4. Il se produit la réaction **

$$2AgBr + Zn = Zn^{++} + 2Br^- + 2Ag \downarrow$$

2. H_2SO_4 *concentré* forme HBr gazeux par action sur les bromures solides :

$$NaBr + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HBr \uparrow$$

A la différence de HCl, HBr est partiellement oxydé en Br_2 libre par H_2SO_4, ce qui se voit à la coloration brunâtre des gaz qui se dégagent :

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 \uparrow + 2H_2O + SO_2 \uparrow$$

3. *Action des oxydants.* Le potentiel normal d'oxydo-réduction du couple $Br_2/2Br^-$ a une valeur inférieure ($E_0 = +1{,}07$ V) à celle du couple $Cl_2/2Cl^-$ ($E_0 = +1{,}36$ V) et, de ce fait, les ions Br^- sont des réducteurs plus forts que les ions Cl^-. Aussi tous les oxydants qui, comme $KMnO_4$, $KClO_3$, PbO_2, MnO_2, oxydent (en milieu acide) les ions Cl^- en Cl_2, doivent à plus forte raison oxyder les ions

* Cela peut arriver si on chauffe sans précaution le tube contenant le mélange réactionnel.

** *Le brome libre est très toxique, aussi toutes les réactions dans lesquelles il se dégage doivent-elles être effectuées dans la hotte fermée ou dans une sorbonne.*

Br^- en Br_2. Mais il existe des oxydants qui ne sont pas susceptibles d'oxyder les ions Cl^- et qui oxydent cependant les ions Br^-. Nous avons déjà vu un exemple d'une telle oxydation dans la réaction avec H_2SO_4 concentré étudiée ci-dessus.

Un autre exemple analogue est l'action de l'eau de chlore (solution de Cl_2) ou de l'hypochlorite de sodium (NaClO) sur les solutions de bromures. Pour effectuer cette réaction, on met dans un tube à essai un peu de solution de NaBr, on acidifie par une solution 2 N de H_2SO_4, puis on ajoute goutte à goutte de l'eau de chlore ou une solution de NaClO. La solution brunit par suite du dégagement de Br_2 libre. Si on ajoute à la solution du benzène * C_6H_6 dans lequel Br_2 se dissout mieux que dans l'eau et qu'on agite, la couche de benzène prend la coloration brun rougeâtre caractéristique du brome. Quand il y a un excès d'eau de chlore, la coloration vire au jaunâtre dû à BrCl. C'est une des réactions principales de l'ion Br^-. Etant comme l'ion Cl^- un réducteur extrêmement faible, l'anion Br^- n'est pas capable de réduire $KMnO_4$ en $MnO(OH)_2$ en milieu alcalin.

4. *Réaction avec la fuchsine.* La fuchsine est un colorant organique qui donne avec $NaHSO_3$ un composé incolore. Si on fait agir sur ce composé le brome libre, on obtient un colorant de substitution contenant du brome, de vive couleur violet rougeâtre. Comme le chlore ou l'iode ne produisent pas une telle coloration, cette réaction permet d'identifier même de traces de Br^- en présence de Cl^- et I^-.

Pour effectuer cette réaction, il faut opérer de la façon suivante.

Introduire dans un tube à essai quelques gouttes d'une solution aqueuse à 0,1 % de fuchsine et la décolorer en ajoutant $NaHSO_3$ solide et 1 ou 2 gouttes de HCl concentré. Mouiller avec la solution obtenue une languette de papier-filtre et la fixer à la surface intérieure et sèche du verre de montre supérieur d'une « microchambre à gaz » (v. fig. 10, p. 101). Sur le verre inférieur, mettre 2 ou 3 gouttes de solution où l'on recherche Br^- et 4 ou 5 gouttes d'une solution à 25 % d'acide chromique. Chauffer 10 minutes les verres de montre accolés en les tenant au-dessus d'un bain-marie bouillant. Br_2 libre formé par oxydation des ions Br^- par l'acide chromique entre en réaction avec le composé disulfité de la fuchsine et colore plus ou moins vite (selon la quantité de Br^-) le papier en violet-rouge. La réaction est très sensible **.

* Il ne doit pas contenir de composés non saturés qui décolorent les solutions de Br_2. On peut substituer au benzène le chloroforme $CHCl_3$, le tétrachlorure de carbone CCl_4 ou le sulfure de carbone CS_2.

** La sensibilité élevée de cette réaction exige une très grande pureté des réactifs utilisés pour préparer les corps à étudier. Ainsi, l'iodure de potassium peut contenir, comme impuretés, des quantités minimes de bromures qui ne sont pas décelées dans d'autres réactions mais qui donnent dans le cas présent une coloration notable.

§ 99. Réactions de l'ion iodure I^-

L'ion I^- est l'anion de l'acide iodhydrique HI, solution aqueuse de l'iodure d'hydrogène. Cet acide est aussi fort que HCl et HBr. Parmi les iodures, sont insolubles dans l'eau ceux d'argent, de mercure, de plomb et de cuivre CuI. HI libre et les iodures s'oxydent encore plus facilement que HBr ou les bromures, puisque le potentiel normal d'oxydo-réduction du couple $I_2/2I^-$ ($E_0 = +0{,}54$ V) est plus faible que celui du couple $Br_2/2Br^-$ ($E_0 = +1{,}07$ V).

1. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ donne avec l'ion I^- un précipité jaune de AgI insoluble dans l'acide nitrique ainsi que dans l'ammoniaque (différence avec AgCl). L'iodure d'argent se dissout dans $Na_2S_2O_3$ et KCN qui forment respectivement avec l'ion Ag^+ les ions complexes $[Ag(S_2O_3)]^-$, $[Ag_2(S_2O_3)_3]^{----}$ et $[Ag(CN)_2]^-$ moins dissociés que $[Ag(NH_3)_2]^+$. La réaction avec $Na_2S_2O_3$ exige un grand excès de ce dernier:

$$2AgI + 3Na_2S_2O_3 = Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3] + 2NaI$$

AgI est également décomposé par action du zinc en présence d'une solution 2N de H_2SO_4:

$$2AgI + Zn + H_2SO_4 = 2Ag\downarrow + ZnSO_4 + 2HI$$

2. Les *sels de plomb* donnent avec l'ion I^- un précipité jaune ou doré de PbI_2 (§ 68).

3. H_2SO_4 *concentré* agit sur les iodures comme sur les bromures avec cette seule différence que l'oxydation de HI en I_2 libre est encore plus facile que l'oxydation de HBr. L'acide sulfurique est alors réduit en SO_2 ou en H_2S:

$$8HI + H_2SO_4 = 4H_2O + H_2S\uparrow + 4I_2$$

L'iode obtenu est déposé sous forme d'un précipité gris foncé ou bien colore la solution en brun. Si on chauffe le contenu du tube à essai, il se dégage des vapeurs d'iode violettes.

4. *Action de* Cl_2 *et de* NaClO. Beaucoup d'autres oxydants ont la même action sur les iodures que H_2SO_4; c'est le cas de H_2O_2, $KMnO_4$ et $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide, de Cl_2 et Br_2 libres, de NaClO et NaBrO, des sels de fer (III). On emploie très souvent pour identifier I^- l'eau de chlore ou une solution d'hypochlorite de sodium, car cette réaction permet d'identifier simultanément les ions I^- et les ions Br^-.

Pour effectuer la réaction, il faut mélanger 2 ou 3 gouttes (*pas plus*!) de solution de KI et autant de solution de KBr, ajouter 1 ou 2 ml d'eau et acidifier par l'acide sulfurique. Additionner à la solution 1 ou 2 ml de benzène *, puis goutte à goutte, l'eau

* V. la note * p. 478.

de chlore ou une solution de NaClO en agitant bien la liqueur après chaque goutte.

Comme il a été indiqué au § 62, l'ion I^- doit s'oxyder le premier puisqu'il est le plus énergique de deux réducteurs présents dans la solution. Cette réaction se déroule ainsi :

$$2I^- + Cl_2 = I_2 + 2Cl^-$$

et la couche benzénique se trouve colorée en violet, couleur caractéristique de I_2. Si on ajoute encore de l'eau de chlore, la coloration disparaît par oxydation de I_2 en acide iodique HIO_3 :

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$$

En présence de Br^-, la coloration violette de I_2 passe en brun-rouge de Br_2 qui vire ensuite au jaune de BrCl.

Pour effectuer la réaction décrite, il faut prendre *très peu* de solution où l'on recherche I^- et Br^- et y ajouter de l'eau de chlore ou une solution de NaClO, *goutte par goutte*. Dans le cas où l'on n'opère pas ainsi, l'oxydation de tout l'iode exige une très grande quantité d'eau de chlore et nous risquons de « manquer » Br^-, ou bien la coloration due à I_2 disparaît aussitôt qu'apparue et c'est I^- qui est « manqué ».

Si la solution contient aussi les anions S^{--}, $S_2O_3^{--}$ ou SO_3^{--}, qui sont des réducteurs plus forts que les ions I^- et Br^-, l'oxydation de ces derniers ne peut commencer qu'après que les ions S^{--}, $S_2O_3^{--}$ et SO_3^{--} ont été entièrement oxydés. Cette oxydation peut s'effectuer par $KMnO_4$ en milieu acide.

Il est encore plus commode, pour identifier I^- et Br^-, d'utiliser le précipité obtenu lors de la précipitation des anions du IIème groupe par $AgNO_3$ en présence de HNO_3 (p. 481).

5. Les *nitrites de potassium ou de sodium* en présence de H_2SO_4 ou de HCl oxydent les ions I^- selon l'équation

$$2I^- + 2NO_2^- + 4H^+ = I_2 + 2H_2O + 2NO\uparrow$$

L'iode obtenu dans la réaction précipite sous forme de dépôt gris foncé ou colore la solution en brun. On peut détecter sa formation à l'aide du benzène ou de l'empois d'amidon. Dans ce dernier cas, ajouter goutte à goutte la solution brune obtenue lors de la réaction à quelques gouttes d'empois d'amidon dilué par 2 ou 3 ml d'eau. La solution se colore alors en bleu intense par formation d'un composé d'adsorption de l'iode sur l'amidon. La coloration disparaît par chauffage et reparaît par refroidissement.

A la différence des ions I^-, les ions Br^- ne sont pas oxydés par les nitrites. Cela s'explique par le fait que le potentiel d'oxydoréduction de HNO_2 ($E_0 = +0{,}98$ V) est supérieur à celui de I_2 ($E_0 = +0{,}54$ V), mais inférieur à celui de Br_2 ($E_0 = +1{,}07$ V).

L'ion Fe^{+++} ($E_0 = +0,77$ V) se comporte de la même façon vis-à-vis de I^- et de Br^-.

On peut, en utilisant la volatilité de l'iode libre, éliminer les ions I^- de la solution à l'aide de la réaction indiquée. Pour cela, on acidifie la solution par H_2SO_4 2 N, on ajoute une solution de nitrite et on fait bouillir jusqu'à disparition de la couleur brune de I_2. Pour éviter que HBr ne se volatilise pas, il faut ajouter de l'eau au fur et à mesure de l'évaporation de la solution.

6. Les *sels de cuivre*, $CuSO_4$ par exemple, réagissent sur l'ion I^- selon l'équation

$$2Cu^{++} + 4I^- = 2CuI \downarrow + I_2$$

L'iodure cuivreux obtenu dans la réaction se présente sous forme de précipité de couleur ivoirine *.

ANALYSE** D'UN MÉLANGE D'ANIONS Cl^-, Br^- ET I^-

Le plus commode pour mettre en évidence les ions Cl^-, Br^- et I^- quand ils sopt présents ensemble est d'utiliser le précipité de sels d'argent obtenu en solution nitrique. Dans ces conditions, les anions réducteurs ($S_2O_3^{--}$, SO_3^{--}, S^{--}) qui gênent la recherche des ions I^- et Br^- sont séparés et l'identification de l'ion Cl^- est facilitée.

1. *Précipitation des ions* Cl^-, Br^- et I^-. Ajouter à 1 ou 2 ml de solution étudiée 0,5 à 1,0 ml de solution de $AgNO_3$ et 1 ou 2 ml de solution 6 N de HNO_3 et chauffer. Si le précipité se dissout entièrement, les ions Cl^-, Br^- et I^- sont absents. *Il faut obtenir une précipitation complète* (faire l'essai !), car autrement les ions Cl^- et même Br^- pourraient rester dans la solution ***.

2. *Dissolution de* AgCl *et identification de l'ion* Cl^-. Agiter énergiquement pendant une minute le précipité lavé avec 0,5 à 1 ml d'une solution à 12 % de $(NH_4)_2CO_3$. AgCl se dissout avec formation de $[Ag(NH_3)_2]Cl$, tandis que AgBr et AgI restent dans le précipité (avec Ag_2S si celui-ci n'est pas dissous à fond par chauffage avec HNO_3). Filtrer et laver le précipité et l'étudier en procédant

* Il peut sembler à première vue que le sens de cette réaction ne correspond pas aux potentiels des couples $I_2/2I^-$ ($E_0 = +0,54$ V) et Cu^{++}/Cu^+ ($E_0 = +0,17$ V). La cause de cette discordance réside dans la faible solubilité de CuI ($Ps \approx 1 \cdot 10^{-12}$), qui abaisse fortement la concentration des ions Cu^+ dans la solution et élève donc le potentiel d'oxydo-réduction du couple Cu^{++}/Cu^+. La valeur de ce potentiel surpasse ainsi celle du couple $I_2/2I^-$, ce qui fait que la réaction examinée va dans le sens de l'oxydation des ions I^- par les ions Cu^{++}.

** La marche d'analyse, décrite ici pour identifier les ions Cl^-, Br^- et I^-, n'est applicable qu'en l'absence des anions CNS^-, $[Fe(CN)_6]^{==}$ et $[Fe(CN)_6]^{---}$. Si leur présence est possible, conduire l'analyse comme indiqué au § 104.

*** Du fait que la solubilité de AgCl et de AgBr est plus élevée que celle de AgI, celui-ci précipite le premier, ensuite AgBr et enfin AgCl (§ 27).

comme c'est indiqué au point 3. Ajouter goutte à goutte au filtrat * une solution de KBr.

Si la solution étudiée contient $[Ag(NH_3)_2]Cl$, on obtient un trouble *intense* (par suite de la formation de AgBr) qui témoigne de la présence de l'ion Cl^- (v.p. 475).

3. *Passage des ions* I^-, Br^- *et* Cl^- *en solution*. Ajouter au précipité lavé 0,5 à 1 ml d'eau et un peu de poudre de zinc **. Agiter pendant une minute le contenu du tube avec une baguette de verre, puis filtrer le précipité (excès de Zn et argent métallique formé) et le jeter.

Etudier le filtrat comme indiqué au point 4.

4. *Identification des ions* I^- *et* Br^-. Acidifier une partie de filtrat par une solution 2 N de H_2SO_4 et identifier les ions I^- et Br^- par action de l'eau de chlore ou d'une solution de NaClO en présence de benzène (ou de $CHCl_3$ ou de solvants du même genre) ***.

Parallèlement à cette réaction, on peut rechercher:

a) l'*ion* I^- par la réaction avec KNO_2 en présence d'empois d'amidon;

b) l'*ion* Br^- par la réaction à la fuchsine après oxydation des ions Br^- en Br_2 (§ 98, point 4) ****.

§ 100. Réactions de l'ion sulfure S^{--}

L'ion S^{--} est l'anion de l'acide sulfhydrique qui, de même que les acides halogénés, est une solution aqueuse de H_2S. L'acide sulfhydrique est un des acides les plus faibles. Aussi les sulfures de bases fortes ont-ils en solution une réaction fortement alcaline. Ainsi, le calcul montre que les solutions 0,1 N de Na_2S et K_2S ont un pH $\approx$ 13,0. Une solution de $(NH_4)_2S$ de même concentration a un pH 9,25. Quant aux sulfures de bases faibles (Al_2S_3, Cr_2S_3, TiS_3), ils ne peuvent dans certains cas exister en présence d'eau, car ils

* Si le filtrat est trouble, séparer le trouble en le filtrant à plusieurs reprises sur le même filtre.

** Si, au lieu de poudre de zinc, on emploie une grenaille de zinc métallique, il faut effectuer la réaction en présence d'une solution 2 N de H_2SO_4 à chaud, ce qui a pour but d'accélérer la réaction et d'éliminer H_2S qui pourrait se dégager si le précipité contient Ag_2S.

*** Si, à mesure que disparaît la coloration violette de I_2 (ou immédiatement, en l'absence de I_2), la couche benzénique se colore en jaune-vert, cela s'explique par la dissolution de Cl_2 dans le benzène. Dans ce cas, il convient de faire un essai à blanc en utilisant, à la place de la solution étudiée, 3 gouttes d'eau et en comparant la coloration dans les deux cas.

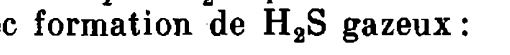
**** En employant cette réaction extrêmement sensible, il faut tenir compte de ce qui a été dit dans la note ** p. 478. Si I^- est présent en grandes quantités, on peut l'éliminer par action de KNO_2 et de H_2SO_4 à l'ébullition (§ 99, point 5) et identifier ensuite Br^- par l'eau de chlore ou une solution de NaClO (§ 98, point 3).

sont entièrement hydrolysés avec formation des hydroxydes correspondants.

On connaît par ce qui précède le comportement des sulfures vis-à-vis de l'eau, des acides, des bases et des sulfures des métaux alcalins que l'on utilise pour séparer les cations en groupes.

1. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ donne avec l'ion S^{--} un précipité noir de Ag_2S, insoluble dans NH_4OH, mais qui se dissout facilement par chauffage dans HNO_3 dilué.

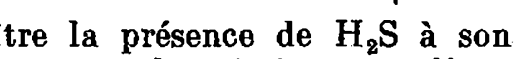
2. Les *acides*, par exemple H_2SO_4 et HCl dilués, décomposent plusieurs sulfures avec formation de H_2S gazeux :



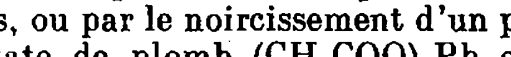
$$Na_2S + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S \uparrow$$

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S \uparrow$$

On peut reconnaître la présence de H_2S à son odeur caractéristique d'œufs pourris, ou par le noircissement d'un papier imprégné d'une solution d'acétate de plomb $(CH_3COO)_2Pb$ ou de plombite (Na_2PbO_2 par exemple) * quand on approche le papier de l'ouverture d'un tube à essai d'où se dégage H_2S :



$$H_2S + (CH_3COO)_2Pb = PbS \downarrow + 2CH_3COOH$$

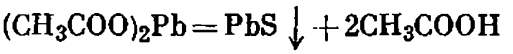


$$H_2S + Na_2PbO_2 = PbS \downarrow + 2NaOH$$

Les sulfures non décomposables par les acides peuvent toutefois être décomposés si on les mélange avec de la poudre de zinc ** et qu'on fasse agir HCl. Le sulfure d'hydrogène se dégage alors avec l'hydrogène et peut être identifié comme indiqué ci-dessus.

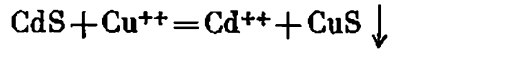
3. Le *nitroprussiate de sodium* $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ donne avec l'ion S^{--} (mais pas avec HS^-) une coloration violet-rouge caractéristique due au complexe $Na_4[Fe(CN_5)NOS]$.

L'acide sulfhydrique libre qui forme presque exclusivement des ions HS^- ne donne pas de coloration. Par contre, si on ajoute une base, il apparaît une coloration par formation d'ions S^{--} en excès nécessaires pour que se produise la réaction



$$H_2S + 2OH^- = S^{--} + 2H_2O$$

4. Les *sels de cadmium* donnent avec l'ion S^{--} un précipité jaune vif caractéristique de CdS. Si ce dernier (après séparation de la solution) est traité par une solution de $CuSO_4$, le précipité noircit par formation de CuS :



$$CdS + Cu^{++} = Cd^{++} + CuS \downarrow$$

* Le plombite de sodium est obtenu par action d'un excès de NaOH sur une solution de sel de plomb.

** Il faut s'assurer par une expérience préliminaire que le zinc utilisé ne contient pas de sulfures en tant qu'impuretés, c'est-à-dire qu'il ne dégage pas de H_2S par action de HCl.

Nous utiliserons la formation de CdS pour séparer l'ion S^{--} des autres anions contenant du soufre. Mais, si on employait des sels solubles de cadmium, $CdSO_3$ se précipiterait avec CdS. Aussi faut-il prendre comme réactif du carbonate de cadmium $CdCO_3$ solide. En tant que sel peu soluble dans l'eau, ce dernier ne fournit dans la solution qu'une concentration très faible d'ions Cd^{++}. Pourtant, cette concentration est suffisante pour dépasser le produit de solubilité du sulfure de cadmium qui est moins soluble que le carbonate et qui précipite donc complètement :

$$CdCO_3 + S^{--} = CdS \downarrow + CO_3^{--}$$

Par contre, le produit de solubilité de $CdSO_3$ n'est pas atteint et l'ion SO_3^{--} reste dans la solution.

5. *Réactions de réduction dues aux ions* S^{--}. Le couple S/S^{--} possédant un faible potentiel normal d'oxydo-réduction ($E_0 = -0{,}51$ V), l'ion S^{--}, réducteur énergique, est facilement oxydé en soufre libre. Ainsi, de même que les ions SO_3^{--} et $S_2O_3^{--}$, il décolore l'iode libre en le réduisant en ions I^- :

$$S^{--} + I_2 = S \downarrow + 2I^-$$

De la même façon, il réduit $KMnO_4$ en milieu acide et alcalin ; dans ce dernier cas, il se forme comme d'habitude un précipité brun de $MnO(OH)_2$. Nous avons déjà étudié une série de réactions de réduction de divers oxydants par les ions S^{--}. Par exemple, ceux-ci réduisent les ions Fe^{+++} en ions Fe^{++} (p. 293), les ions AsO_4^{---} en ions AsO_3^{---} (p. 409). Outre le soufre libre, les produits d'oxydation des ions S^{--} peuvent être SO_2 ou même H_2SO_4.

ANALYSE D'UN MÉLANGE D'ANIONS S^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--} ET SO_4^{--}

En recherchant les ions S^{--}, $S_2O_3^{--}$ et SO_3^{--}, présents ensemble, on recourt à l'analyse systématique, car certains de ces ions gênent l'identification les uns des autres. En effet, si la solution étudiée contient les ions S^{--} et SO_3^{--}, il doit s'y produire lors d'acidification un dégagement simultané de H_2S et SO_2 qui interagissent immédiatement :

$$SO_2 + 2H_2S = 3S \downarrow + 2H_2O$$

Ceci a pour résultat que nous n'observons que le dégagement du gaz qui se trouve en excès. Si c'est SO_2, l'acidification s'accompagnera évidemment des mêmes phénomènes (formation de SO_2 et de S) que ceux qui seraient observés en présence de l'ion $S_2O_3^{--}$ dans la solution. Cet anion serait donc identifié à tort. Il est clair que le mélange d'ions SO_3^{--} et $S_2O_3^{--}$ doit se comporter lors d'acidification comme l'ion $S_2O_3^{--}$ seul. En présence d'ions S^{--}, il ne

faut pas utiliser la réaction de SO_3^{--} à la fuchsine, ni la réaction au nitroprussiate avec addition de $ZnSO_4$ et de $K_4[Fe(CN)_6]$ (v.p. 459), etc.

De la même façon, l'identification de l'ion SO_4^{--} est rendue plus difficile par la présence de $S_2O_3^{--}$ ou d'un mélange de S^{--} et de SO_3^{--}. Dans les deux cas, au moment où l'on acidifie la solution pour effectuer la réaction avec $BaCl_2$, on obtient un précipité blanc de soufre que l'on peut prendre pour $BaSO_4$ à cause de son insolubilité dans les acides.

L'analyse systématique d'un mélange d'anions S^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--} et SO_4^{--} décrite en détail ci-dessous est fondée sur: a) la précipitation des ions S^{--} par $CdCO_3$, les ions SO_3^{--}, SO_4^{--} et $S_2O_3^{--}$ restant dans la solution ; b) la précipitation des ions SO_3^{--} et SO_4^{--} par un sel de strontium ne précipitant pas l'ion $S_2O_3^{--}$; c) l'insolubilité pratique de $SrSO_4$ dans les acides dilués, alors que $SrSO_3$ s'y dissout.

1. *Identification et séparation de* S^{--}. A 1 ml de solution *alcaline* étudiée on ajoute 1 ml de solution de nitroprussiate de sodium. L'apparition d'une coloration rouge-violet indique la présence de l'ion S^{--}. Si on a identifié l'ion S^{--}, il faut ajouter à 2 ou 3 ml de solution un peu de $CdCO_3$ solide et agiter *. On sépare le précipité par filtration et on vérifie que la précipitation est complète en faisant agir du nitroprussiate de sodium sur la solution. Selon les besoins, on ajoute encore $CdCO_3$ et agite de nouveau le contenu du tube à essai. Lorsque la précipitation est complète, on doit filtrer et laver le précipité qui contient CdS et d'autres sels de cadmium avec un excès de $CdCO_3$. La couleur jaune du précipité confirme la présence de S^{--}. Si la coloration n'est pas nette, on met dans le tube une solution de $CuSO_4$ et on acidifie par une solution 2 N de HCl. $CdCO_3$ se dissout et le précipité jaune de CdS est remplacé par un précipité noir ** moins soluble de CuS.

Etudier le filtrat contenant $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--} et SO_4^{--} (et les autres anions) comme indiqué aux points 2 et 3.

2. *Identification de* $S_2O_3^{--}$. A une partie du filtrat (ou de la liqueur primitive si l'ion S^{--} est absent) ajouter une solution 2 N de HCl jusqu'à réaction acide et chauffer. La formation d'un trouble blanc ou jaunâtre (soufre) indique la présence de $S_2O_3^{--}$.

3. *Identification de* SO_3^{--} *et* SO_4^{--}. Ajouter au reste du filtrat une solution de $SrCl_2$ ou de $Sr(NO_3)_2$ jusqu'à précipitation complète. *Laver soigneusement* le précipité formé ($SrSO_3$, $SrSO_4$ et d'autres sels de strontium) pour éliminer les ions $S_2O_3^{--}$, le traiter par 1 ou 2 ml d'eau et diviser en deux parties le liquide trouble obtenu.

---

* $CdCO_3$ ne doit pas contenir des ions sulfate en tant qu'impureté.

** On peut aussi identifier l'ion S^{--} par dégagement de H_2S dans une microchambre à gaz par action de HCl dilué (1 : 1) sur le précipité.

a. *Identification de* SO_3^{--}. Ajouter à une partie une solution 2 N de HCl et, goutte à goutte, une solution de I_2. La décoloration de celle-ci indique la présence de SO_3^{--}.

b. *Identification de* SO_4^{--}. Faire agir sur une autre partie une solution de $BaCl_2$ (pour transformer $SrSO_4$ en un sel moins soluble, $BaSO_4$) et un excès de solution 2 N de HCl. L'insolubilité du précipité dans celui-ci indique la présence de SO_4^{--}. On peut aussi l'identifier dans une fraction séparée de la liqueur primitive par action de $BaCl_2$ en présence de HCl et de $KMnO_4$ (§ 88, point 1).

§ 101. Réactions de l'ion thiocyanate CNS^-

L'ion thiocyanate est l'anion de l'acide thiocyanique HCNS. C'est un liquide incolore à l'odeur violente et qui se comporte en solution aqueuse comme un monoacide fort. La majorité des sels d'acide thiocyanique se dissolvent bien dans l'eau. Les sels d'argent, de cuivre, de mercure (ainsi que d'or) sont insolubles, le sel de plomb est peu soluble. L'ion CNS^- est incolore.

1. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ précipite l'ion CNS^- sous forme de thiocyanate d'argent blanc :

$$Ag^+ + CNS^- = AgCNS \downarrow$$

Le précipité est insoluble dans l'acide nitrique dilué et, en raison de la valeur de son produit de solubilité ($1{,}16 \cdot 10^{-12}$), voisine de Ps_{AgBr} ($7{,}7 \cdot 10^{-13}$), se dissout de façon insignifiante dans NH_4OH. Comme AgBr, il est pratiquement insoluble dans les solutions de $(NH_4)_2CO_3$.

2. Le *nitrate mercurique* $Hg(NO_3)_2$ précipite le thiocyanate mercurique blanc, soluble dans un excès de thiocyanate avec formation d'un composé complexe :

$$Hg(NO_3)_2 + 2KCNS = Hg(CNS)_2 \downarrow + 2KNO_3$$

$$Hg(CNS)_2 + 2KCNS = K_2[Hg(CNS)_4]$$

La réaction s'écrit sous forme ionique :

$$Hg^{++} + 4CNS^- = [Hg(CNS)_4]^{--}$$

3. Les *sels de fer (III)* donnent avec l'ion CNS^- une coloration rouge ou rose (aux concentrations minimes de CNS^-) par suite de la formation de thiocyanate ferrique * :

$$Fe^{+++} + 3CNS^- \rightleftarrows Fe(CNS)_3$$

* Cette réaction est en fait plus compliquée (p. 242). Il s'y forme une série de complexes ferrithiocyaniques, de $[Fe(CNS)]^{++}$ à $[Fe(CNS)_6]^{---}$.

Pour effectuer la réaction, il faut acidifier la solution pour empêcher l'hydrolyse de $Fe(CNS)_3$, hydrolyse qui ferait passer la coloration rouge de la solution au brun-rouge ou même au jaunâtre (dans le cas de solutions très diluées).

Aux concentrations minimes de l'ion CNS^-, on peut renforcer la faible coloration en extrayant le thiocyanate ferrique par des solvants organiques, tels que l'alcool amylique ou l'éther, dans lesquels il se dissout mieux que dans l'eau.

Cette réaction d'identification est la plus importante de l'ion CNS^-. Mais elle est gênée par beaucoup de corps qui fixent l'ion Fe^{+++} en complexes stables. Parmi ces corps, les acides oxalique, tartrique, citrique et acétique, les ions PO_4^{---} et F^-, ainsi que l'ion $[Fe(CN)_6]^{==}$ qui précipite Fe^{+++} à l'état de bleu de Prusse. Les ions I^- doivent également être absents, car ils sont oxydés par les ions Fe^{+++} en I_2 libre de couleur brun-rouge ressemblant à celle de $Fe(CNS)_3$. Pour identifier l'ion CNS^- en présence de tous ces corps ou ions, il faut éliminer de la solution les ions $[Fe(CN)_6]^{==}$ par $ZnSO_4$ ou par $(CH_3COO)_2Zn$ et traiter le filtrat obtenu par une solution de $AgNO_3$ en présence de HNO_3. Les ions CNS^- passent alors dans le précipité et se trouvent donc séparés de la plupart des corps gênant la réaction, lesquels restent dans la solution. Pour mettre les ions CNS^- en solution et les séparer des ions I^-, on agite avec une solution de KBr le précipité pouvant contenir AgCNS, AgCl, AgBr, AgI et Ag_2S. La plus grande partie de AgCNS se transforme ainsi en bromure d'argent moins soluble et les ions CNS^- apparaissent dans la solution :

$$AgCNS + Br^- = AgBr + CNS^-$$

A la différence du thiocyanate d'argent, l'iodure d'argent dont le produit de solubilité est beaucoup plus faible que celui de AgBr, ne se transforme pratiquement pas en AgBr par action de KBr et, par conséquent, les ions I^- ne passent pas en solution. Ainsi, l'ion CNS^- se trouve séparé de l'ion I^- et peut être identifié par action de $FeCl_3$ sur la solution obtenue.

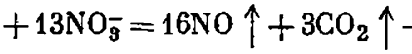
On peut aussi faire agir une goutte de solution de $FeCl_3$ sur une portion séparée du précipité placée dans le creux d'une plaque à godets. En présence de l'ion CNS^-, le précipité rosit nettement.

4. *Action de* H_2SO_4. H_2SO_4 dilué (1 : 1) décompose les thiocyanates secs avec dégagement d'oxysulfure de carbone COS (*toxique*!) qui brûle avec une flamme bleue :

$$CNS^- + 2H^+ + H_2O = NH_4^+ + COS$$

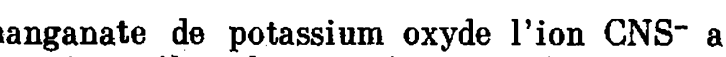
L'acide sulfurique concentré décompose énergiquement les thiocyanates secs avec dégagement de vapeurs et de gaz aux odeurs violentes (COS, HCOOH, CS_2, CO_2, SO_2) et de soufre.

5. Les *oxydants* oxydent le soufre entrant dans la composition de l'ion CNS^- selon le schéma :



$$S^{-II} - 8e = S^{+VI}$$

L'acide nitrique, même dilué, décompose les thiocyanates :



$$3CNS^- + 10H^+ + 13NO_3^- = 16NO\uparrow + 3CO_2\uparrow + 3SO_4^{--} + 5H_2O$$

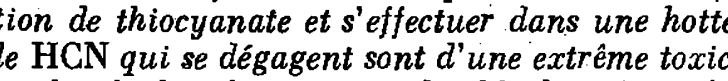
Le permanganate de potassium oxyde l'ion CNS^- aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique (ou neutre).

En milieu acide, la réaction se déroule ainsi :

$$6MnO_4^- + 5CNS^- + 13H^+ = 6Mn^{++} + 5HCN\uparrow + 5SO_4^{--} + 4H_2O$$

L'expérience doit être faite avec une quantité minime (1 ou 2 gouttes) de solution de thiocyanate et s'effectuer dans une hotte fermée, car les vapeurs de HCN *qui se dégagent sont d'une extrême toxicité.* On peut suivre la marche de la réaction par la décoloration d'une solution faible de permanganate qu'on ajoute goutte à goutte dans une solution de thiocyanate acidifiée.

6. Les *sels de cuivre* (*ion* Cu^{++}), ajoutés goutte à goutte, donnent avec les thiocyanates une coloration vert émeraude. Un excès de réactif provoque la formation d'un précipité noir de $Cu(CNS)_2$. En présence d'acide sulfureux, il se forme à sa place un précipité blanc de sel d'oxyde cuivreux $Cu_2(CNS)_2$:

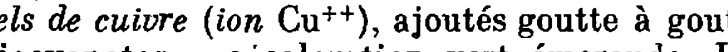


$$2CNS^- + 2Cu^{++} + SO_2 + 2H_2O = Cu_2(CNS)_2\downarrow + SO_4^{--} + 4H^+$$

7. Les *sels de cobalt* (*ion* Co^{++}) donnent avec les thiocyanates de composés complexes solubles dans l'alcool amylique avec formation d'un anneau bleu (§ 58, point 5). Pour cette réaction, il faut utiliser une solution diluée de $Co(NO_3)_2$ et l'ajouter goutte à goutte, car le complexe $[Co(CNS)_4]^{--}$ ne se forme qu'en présence d'un grand excès d'ions CNS^-.

8. Le *nitrite de sodium* $NaNO_2$ en milieu neutre ne réagit pas avec les thiocyanates. Mais si on acidifie la solution par un acide minéral, on obtient une coloration foncée disparaissant au bout d'un certain temps. Cette coloration est due à l'oxydation de l'ion CNS^-. Le mécanisme de la réaction indiquée n'a pas été étudié.

9. Le *zinc métallique* en milieu acide décompose les thiocyanates (y compris AgCNS) avec formation de sulfure d'hydrogène et de HCN :



$$Zn + CNS^- + 3H^+ = Zn^{++} + H_2S\uparrow + HCN\uparrow$$

La réaction doit absolument être effectuée dans une hotte fermée.

§ 102. Réactions de l'ion ferrocyanure $[Fe(CN)_6]^{----}$

L'ion ferrocyanure est l'anion de l'acide ferrocyanhydrique $H_4[Fe(CN)_6]$. Cet acide fort est un corps cristallisé blanc qui se dissout bien dans l'eau et dans l'alcool. A l'état solide, il est stable, mais en présence d'humidité, il bleuit progressivement en s'oxydant avec formation de bleu de Prusse. Les sels de cet acide appelés ferrocyanures sont plus stables. Parmi les ferrocyanures seuls ceux de métaux alcalins et alcalino-terreux * sont solubles dans l'eau. Leur réaction est voisine de la neutralité. La plupart des autres ferrocyanures sont peu solubles ou pratiquement insolubles dans l'eau et dans les acides dilués froids. L'ion $[Fe(CN)_6]^{----}$ est jaune verdâtre. Pour étudier ses réactions, on utilise une solution de $K_4[Fe(CN)_6]$.

1. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ forme avec l'ion $[Fe(CN)_6]^{----}$ un précipité blanc de ferrocyanure d'argent, pratiquement insoluble dans l'acide nitrique dilué et l'ammoniaque :

$$4Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{==} = Ag_4[Fe(CN)_6] \downarrow$$

2. Les *sels ferriques* en milieu neutre ou faiblement acide donnent un précipité de bleu de Prusse :

$$4Fe^{+++} + 3[Fe(CN)_6]^{==} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$$

Le précipité est insoluble dans HCl dilué, mais soluble dans HCl concentré. Il se dissout également dans l'acide oxalique avec formation du complexe $H_3[Fe(C_2O_4)_3]$. Cette réaction, la plus importante de l'ion $[Fe(CN)_6]^{----}$, est gênée par l'ion CNS^- qui forme avec les ions Fe^{+++} du thiocyanate ferrique $Fe(CNS)_3$ rouge sang. On peut éliminer facilement cette action gênante en effectuant la réaction à la touche.

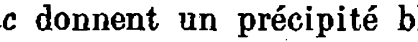
Sur une bande de papier, on dépose successivement une goutte de solution saturée de nitrate de plomb, une goutte de solution à analyser, encore une goutte de solution de $Pb(NO_3)_2$ et une goutte d'eau. Il se forme au centre de la goutte un précipité de ferrocyanure de plomb, tandis que les ions CNS^- qui ne sont pas précipités par l'ion Pb^{++} sont rejetés à la périphérie de la tache et sont séparés ainsi des ions $[Fe(CN)_6]^{----}$. On lave la partie centrale de la tache avec une solution de $FeCl_3$ et de HCl dilué. Le ferrocyanure de plomb se transforme alors en bleu de Prusse et le centre de la tache bleuit.

3. Les *sels de cuivre (II)* en milieu neutre ou acétique donnent un précipité brun-rouge de ferrocyanure cuivrique soluble dans

---

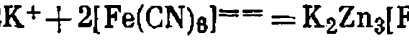
* Le sel double de calcium et d'ammonium est relativement peu soluble ; on utilise sa formation comme réaction qualitative de l'ion Ca^{++} (v. p. 179).

les acides minéraux et l'ammoniaque :

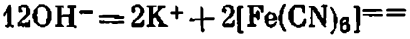


$$2Cu^{++} + [Fe(CN)_6]^{=\!=} = Cu_2[Fe(CN)_6] \downarrow$$

4. Les *sels de zinc* donnent un précipité blanc soluble dans les bases :



$$3Zn^{++} + 2K^{+} + 2[Fe(CN)_6]^{=\!=} = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$



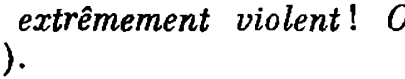
$$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 12OH^{-} = 2K^{+} + 2[Fe(CN)_6]^{=\!=} + 3ZnO_2^{--} + 6H_2O$$

5. Le *sulfate de fer (II)* donne un précipité blanc de $Fe_2[Fe(CN)_6]$ qui bleuit progressivement par suite de son oxydation en bleu de Prusse.

6. A froid l'*acide sulfurique* dilué ne décompose pas les ferrocyanures. A l'ébullition, il les décompose avec formation d'acide cyanhydrique *(poison extrêmement violent ! Opérer obligatoirement dans une hotte fermée !)*.

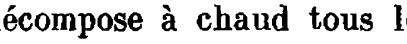
$$[Fe(CN)_6]^{=\!=} + 6H^{+} = Fe^{++} + 6HCN \uparrow$$

H_2SO_4 concentré décompose à chaud tous les ferrocyanures :



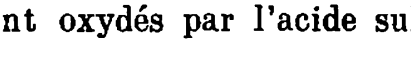
$$[Fe(CN)_6]^{=\!=} + 12H^{+} + 6H_2O = Fe^{++} + 6NH_4^{+} + 6CO \uparrow$$

Les ions Fe^{++} sont oxydés par l'acide sulfurique qui est alors réduit en SO_2 :



$$2Fe^{++} + SO_4^{--} + 4H^{+} = 2Fe^{+++} + 2H_2O + SO_2 \uparrow$$

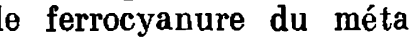
7. Les *bases fortes* décomposent tous les ferrocyanures insolubles avec formation de ferrocyanure du métal alcalin et d'hydroxyde correspondant :



$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12OH^{-} = 4Fe(OH)_3 \downarrow + 3\,[Fe(CN)_6]^{=\!=}$$

$$Cu_2[Fe(CN)_6] + 4OH^{-} = 2Cu(OH)_2 \downarrow + [Fe(CN)_6]^{=\!=}$$

8. Les *oxydants* tels que permanganate de potassium, dichromate de potassium, chlore, brome oxydent en milieu acide l'ion $[Fe(CN)_6]^{----}$ en $[Fe(CN)_6]^{---}$:



$$MnO_4^{-} + 5[Fe(CN)_6]^{=\!=} + 8H^{+} = Mn^{++} + 5[Fe(CN)_6]^{---} + 4H_2O$$

La solution de $KMnO_4$ est décolorée. En milieu alcalin, le permanganate est réduit par les ions $[Fe(CN)_6]^{----}$ en $MnO(OH)_2$.

§ 103. Réactions de l'ion ferricyanure $[Fe(CN)_6]^{---}$

L'ion ferricyanure est l'anion de l'acide ferricyanhydrique $H_3[Fe(CN)_6]$. A l'état libre, c'est un corps cristallisé brun qui se dissout bien dans l'eau. Conservé à l'obscurité, l'acide est stable, mais à la lumière, il se décompose avec formation d'acide cyanhydrique HCN.

L'acide ferricyanhydrique, triacide fort, est un oxydant. Parmi ses sels appelés ferricyanures, ceux qui dérivent des métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que du fer (III), du chrome (III) et de l'aluminium, sont solubles dans l'eau. Les autres ferricyanures sont insolubles, même dans les acides dilués. Les solutions de ferricyanures sont brun jaunâtre. Leur réaction est voisine de la neutralité. Pour étudier leurs réactions, on utilise une solution de $K_3[Fe(CN)_6]$.

1. Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ donne avec l'ion $[Fe(CN)_6]^{---}$ un précipité orangé de ferricyanure d'argent :

$$3Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{---} = Ag_3[Fe(CN)_6] \downarrow$$

Le précipité est insoluble dans l'acide nitrique, mais soluble dans l'ammoniaque. Son comportement vis-à-vis de cette dernière distingue le précipité de $Ag_3[Fe(CN)_6]$ de celui de $Ag_4[Fe(CN)_6]$.

2. Les *sels ferreux* donnent en milieu neutre et acide un précipité de bleu de Turnbull :

$$3Fe^{++} + 2[Fe(CN)_6]^{---} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow$$

L'utilisation de cette réaction, la plus importante de l'ion $[Fe(CN)_6]^{---}$, est rendue difficile par le fait que les sels ferreux s'oxydent facilement à l'air et contiennent par conséquent des ions Fe^{+++} à côté des ions Fe^{++}. En présence de l'ion $[Fe(CN)_6]^{----}$, les ions Fe^{+++} donnent un précipité de bleu de Prusse qui ne se distingue pas par son aspect de $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. Ainsi, pour ne pas « identifier » à tort l'ion $[Fe(CN)_6]^{---}$ dans les cas où on a trouvé dans la solution des ions $[Fe(CN)_6]^{----}$, il faut au préalable vérifier la pureté du réactif $FeSO_4$. Il ne doit pas donner de coloration avec une solution de NH_4CNS. Si le réactif est impur, il faut utiliser pour identifier l'ion $[Fe(CN)_6]^{---}$ la réaction à $MnSO_4$ en présence d'une base *, qui est décrite ci-dessous (voir point 6,a).

3. Les *sels ferriques* ne forment pas de précipité, mais donnent une coloration brune (différence avec $[Fe(CN)_6]^{----}$).

4. Les *sels de zinc* donnent avec l'ion $[Fe(CN)_6]^{---}$ un précipité jaune de $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. On peut employer cette réaction pour séparer les anions $[Fe(CN)_6]^{---}$ et $[Fe(CN)_6]^{----}$ des anions CNS^-, Cl^-, Br^- et I^-. On peut utiliser dans le même but leur précipitation par Cd^{++} qui ne précipite pas les ions CNS^-, Cl^-, Br^- et I^-.

5. Le *sulfate de cuivre* $CuSO_4$ précipite $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ vert.

---

* On peut débarrasser le réactif $FeSO_4$ des impuretés constituées d'ions Fe^{+++} par ébullition avec du fer métallique ainsi qu'en employant des réducteurs tels que le sulfate d'hydrazine ou l'hydroxylamine. Il faut prolonger l'ébullition jusqu'à ce que la réaction de Fe^{+++} avec NH_4CNS soit négative. La solution de $FeSO_4$ ainsi obtenue, qui ne contient pas d'ions Fe^{+++}, doit être utilisée aussitôt pour la réaction de l'ion $[Fe(CN)_6]^{---}$.

6. *Réactions d'oxydation.* L'anion $[Fe(CN)_6]^{---}$, dans la composition duquel entre le fer trivalent, est facilement réduit en $[Fe(CN)_6]^{----}$; c'est donc un oxydant. Il est capable d'oxyder non seulement des substances facilement oxydables telles que les sulfures (ion S^{--}), les sulfites (ion SO_3^{--}), mais aussi des substances organiques (acide oxalique, cellulose, sucre) et l'ammoniaque. L'oxydation par les ferricyanures se produit mieux en milieu alcalin. Etudions quelques réactions d'oxydation par les ferricyanures.

a. *Oxydation de* Mn^{++} *en* $MnO(OH)_2$. Mettre dans un creux d'une plaque à godets une goutte de solution de $MnSO_4$ et une goutte de solution 2 N de NaOH. Traiter *aussitôt* l'hydroxyde de manganèse (II) obtenu par une goutte de solution de ferricyanure à étudier. Le précipité se colore en brun foncé par suite de la formation de $MnO(OH)_2$:

$$Mn(OH)_2 + 2[Fe(CN)_6]^{---} + 2OH^- = MnO(OH)_2\downarrow + 2[Fe(CN)_6]^{====} + H_2O$$

Comme $Mn(OH)_2$ est oxydé par l'oxygène de l'air, le mélange réactionnel brunit progressivement en l'absence de $[Fe(CN)_6]^{---}$. Pour éviter des erreurs, il faut, en même temps que l'on réalise cette réaction, mettre dans un creux voisin de la plaque à godets une goutte de solution de $MnSO_4$ et une goutte de base et comparer la coloration obtenue dans la réaction décrite avec celle du précipité formé dans l'essai à blanc.

La réaction en question est très importante car, à côté de l'action de l'ion Fe^{++}, elle permet de distinguer l'ion $[Fe(CN)_6]^{---}$ de l'ion $[Fe(CN)_6]^{----}$. Parmi les anions étudiés dans cet ouvrage, elle n'est caractéristique, outre $[Fe(CN)_6]^{---}$, que des ions MnO_4^- et CrO_4^{--}.

b. *Oxydation des ions* I^- *en* I_2. Acidifier une solution de KI par l'acide sulfurique et ajouter quelques gouttes de benzène ou de chloroforme, puis faire agir 1 ou 2 gouttes de solution de ferricyanure étudiée et agiter. La couche de solvant se colore en violet par dissolution de l'iode formé:

$$2[Fe(CN)_6]^{---} + 2I^- = 2[Fe(CN)_6]^{====} + I_2$$

Cette réaction est également donnée par la plupart d'autres anions oxydants, MnO_4^-, CrO_4^{--}, NO_2^-, AsO_4^{---}.

c. La *benzidine* et la *diphénylamine* sont oxydées par l'ion $[Fe(CN)_6]^{---}$, comme par beaucoup d'autres oxydants, avec apparition d'un précipité ou d'une coloration bleus.

7. Les *bases fortes* et les *carbonates* (Na_2CO_3 par exemple) décomposent à l'ébullition tous les ferrocyanures insolubles, l'ion $[Fe(CN)_6]^{---}$ passant en solution où il peut être identifié:

$$Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6OH^- = 3Fe(OH)_2\downarrow + 2[Fe(CN)_6]^{---}$$

§ 104. Analyse d'un mélange d'anions du deuxième groupe

Les anions du deuxième groupe gênent l'identification les uns des autres. Les ions S^{--} (comme les autres réducteurs) gênent l'identification de I^- et Br^- par oxydation de ces ions en halogènes libres ; les ions $[Fe(CN)_6]^{----}$ et I^- gênent la recherche des ions CNS^- et les ions $[Fe(CN)_6]^{---}$, celle des ions Cl^-. C'est pourquoi, si la présence de tous les anions du IIème groupe est possible, il faut recourir à l'analyse systématique décrite ci-après. Elle est fondée sur a) la séparation des ions S^{--}, $[Fe(CN_6)]^{----}$ et $[Fe(CN)_6]^{---}$ par précipitation par Zn^{++}; b) la séparation des ions Cl^-, Br^-, I^- et CNS^- des autres anions par précipitation à l'état de AgCl, AgBr, AgI et AgCNS en milieu nitrique.

En traitant le précipité de sels d'argent par une solution de KBr, on fait passer l'ion CNS^- en solution où on l'identifie par la réaction à $FeCl_3$. L'ion Cl^- est extrait du précipité par traitement avec une solution de $(NH_4)_2CO_3$ et identifié par addition de KBr. Les ions I^- et Br^- sont mis en solution par action de Zn et H_2SO_4 et on les recherche par la réaction à l'eau de chlore.

1. *Identification des ions* $[Fe(CN)_6]^{----}$ *et* $[Fe(CN)_6]^{---}$. a. Acidifier une portion de solution étudiée (1 ml) par une solution 2 N de HCl et faire agir la solution de $FeCl_3$. Un précipité (ou une coloration) bleu dû à la formation de bleu de Prusse $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ indique la présence de $[Fe(CN)_6]^{----}$. Si l'ion CNS^- gêne l'observation de la coloration, identifier l'ion $[Fe(CN)_6]^{----}$ par la réaction à la touche sur une couche de $Pb(NO_3)_2$ (§ 102, point 2).

b. Acidifier une deuxième portion (1 ml) de solution étudiée par une solution 2 N de HCl et attaquer par une solution de $FeSO_4$ *ne contenant pas d'ions* Fe^{+++}, c'est-à-dire ne donnant pas de coloration avec NH_4CNS (*faire l'essai* !) *. La formation d'un précipité de bleu de Turnbull $Fe_3[Fe(CN_6)]_2$ aussitôt après l'addition du réactif ** indique la présence de $[Fe(CN)_6]^{---}$.

En l'absence de $FeSO_4$ suffisamment pur, on peut utiliser la réaction suivante de l'ion $[Fe(CN)_6]^{---}$. Mettre sur une plaque à godets une goutte de solution de $MnSO_4$ et une goutte de solution 2 N de NaOH. Ajouter 1 ou 2 gouttes de solution étudiée. Le dépôt d'un précipité brun ou brun foncé [formation de $MnO(OH)_2$] indique la présence de $[Fe(CN)_6]^{---}$. Si la coloration n'apparaît pas immédiatement, il faut exécuter parallèlement un essai à blanc *** (v.p. 492).

* V. la note p. 491.

** Le bleuissement progressif d'un précipité initialement blanc indique la présence de $[Fe(CN)_6]^{=}$ (oxydation du précipité de $Fe_2[Fe(CN)_6]$ en bleu de Prusse par l'oxygène de l'air).

*** En présence des ions MnO_4^- et CrO_4^- capables, comme $[Fe(CN)_6]^{---}$, d'oxyder Mn^{++} en $MnO(OH)_2$, la réaction ne peut être effectuée.

2. *Identification de l'ion* S^{--}. On traite 1 ml de solution *alcaline* à étudier par une solution de nitroprussiate de sodium $Na_2[Fe(CN)_5NO]$. Une coloration violet-rouge indique la présence de S^{--}. En l'absence des ions SO_3^{--} et $S_2O_3^{--}$, on peut opérer autrement et effectuer la réaction suivante. On acidifie 2 ou 3 gouttes de solution étudiée sur le verre de montre inférieur d'une microchambre à gaz par 2 ou 3 gouttes de H_2SO_4 ou de HCl 2 N et on recouvre immédiatement avec l'autre verre auquel on a fixé un morceau de papier imprégné d'une solution de $(CH_3COO)_2Pb$ ou de Na_2PbO_2. Le noircissement du papier indique la présence de S^{--}.

Si la solution contient les ions SO_3^{--} ou $S_2O_3^{--}$, le résultat négatif de cette réaction n'est pas convaincant, car tout l'hydrogène sulfuré dégagé peut être oxydé simultanément en soufre libre par SO_2 formé :

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S\downarrow$$

3. *Séparation des ions* $[Fe(CN)_6]^{----}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$ et S^{--}. Si les essais précédents ont mis en évidence les anions $[Fe(CN)_6]^{----}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$ ou S^{--}, il faut les éliminer d'une partie de la solution étudiée. A ces fins, ajouter à chaud à la solution à analyser neutre ou faiblement alcaline une solution de $ZnSO_4$ ou de $(CH_3COO)_2Zn$. Après précipitation totale, séparer par filtration et abandonner le précipité (qui peut contenir les sels de zinc de $H_4[Fe(CN)_6]$, $H_3[Fe(CN)_6]$, H_2S, H_2CO_3, H_3PO_4 et d'autres acides). Etudier le filtrat qui peut contenir les anions CNS^-, Cl^-, Br^-, I^-, $S_2O_3^{--}$ comme indiqué au point 4.

4. *Précipitation des ions* Cl^-, Br^-, I^- *et* CNS^-. Acidifier par une solution 6 N de HNO_3 la solution obtenue après séparation du précipité de sels de zinc (ou 2 ou 3 ml de liqueur primitive si les anions $[Fe(CN)_6]^{----}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$ et S^{--} sont absents). Chauffer quelques minutes (pour oxyder $S_2O_3^{--}$), puis ajouter un excès de solution de $AgNO_3$. *S'assurer que la précipitation est complète*, sinon certains anions, tels que Cl^-, CNS^- ou Br^-, peuvent ne pas se déposer et ne pas être identifiés (§ 27). Laver une fois le précipité et l'étudier comme indiqué aux points 5 et 6. Le filtrat n'est pas à examiner.

5. *Identification de l'ion* CNS^-. Mélanger le précipité lavé qui peut contenir AgCl, AgBr, AgI, AgCNS et S (formé par oxydation de $S_2O_3^{--}$ par l'acide nitrique), dans quelques millilitres d'eau. Verser une petite portion du liquide trouble obtenu dans un autre tube à essai et l'agiter avec une solution de KBr. La plus grande partie de AgCNS se transforme ainsi en AgBr et les ions CNS^- passent en solution. Après avoir filtré, abandonner le précipité et faire agir sur le filtrat une solution de $FeCl_3$. Une coloration rouge indique la présence de CNS^-.

On peut attaquer directement une portion séparée du précipité par une solution de $FeCl_3$. Si elle rosit, cela indique la présence de CNS^- (p. 487).

6. *Identification de l'ion* Cl^-. Agiter énergiquement pendant une minute le reste du précipité de sels d'argent avec une solution à 12 % de $(NH_4)_2CO_3$ (préparée sans addition de NH_4OH). Séparer par filtration le résidu non dissous, le laver et étudier comme indiqué au point 7. Ajouter au filtrat une solution de KBr et mélanger. Un trouble *abondant* de AgBr indique la présence de Cl^- dans la solution étudiée. En l'absence de ce dernier, il peut apparaître un trouble très léger *.

7. *Identification des ions* I^- *et* Br^-. Avant de procéder à la recherche des ions I^- et Br^-, il faut les faire passer en solution par action du zinc et de l'acide sulfurique. Si le précipité contient AgCNS, celui-ci donne dans cette réaction un dégagement de H_2S et de l'acide cyanhydrique HCN *extrêmement toxique* qui est obtenu en état des vapeurs. Par conséquent, l'*opération décrite ne peut être effectuée que dans une sorbonne à tirage forcé ou une hotte fermée.* Traiter le précipité dans la sorbonne par une solution de H_2SO_4, et, en ajoutant un peu de zinc en poudre, chauffer au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement gazeux (H_2, H_2S et HCN). Chauffer encore quelques minutes le contenu du tube à essai. S'assurer à l'aide d'un papier humecté par une solution de $(CH_3COO)_2Pb$ ou de Na_2PbO_2 que le dégagement de H_2S a cessé. Séparer par filtration et abandonner le précipité (dépôt d'argent et zinc en excès). Identifier dans le filtrat les ions I^- et Br^- par la réaction à l'eau de chlore ou par une solution de NaClO en présence de benzène ou de chloroforme (en employant pour l'expérience 1 ou 2 ml de solution). Opérer comme indiqué p. 480. Parallèlement à cette réaction, on peut rechercher:

a) l'*ion* I^- par la réaction à KNO_2 en présence d'empois d'amidon (§ 99, point 5);

b) l'*ion* Br^- par la réaction à la fuchsine après oxydation des ions Br^- en Br_2 (§ 98, point 4).

Note. Pour la mise en évidence des ions I^- et Br^-, on doit prendre une très petite quantité de solution étudiée, sinon il faudrait trop d'eau de chlore ou de solution de NaClO pour chasser tout l'iode, et l'ion Br^- pourrait échapper à l'identification.

Parfois, la transformation des ions CNS^- en HCN par action du zinc et de H_2SO_4 peut être incomplète. Or, la présence de ces ions dans la solution gêne l'identification des ions I^- et Br^-, car l'eau de chlore que l'on ajoute est dépensée pour l'oxydation de CNS^-. C'est pourquoi, si la réaction de I^- et Br^- avec l'eau de chlore est négative, il faut mettre dans le tube à essai où l'on fait la recherche une goutte de solution de KI ou de KBr. Si la couche de solvant organique prend, après agitation, une couleur correspondante, il n'existe

* V. la note * p. 475.

donc pas dans la solution de corps qui gênent l'identification de ces ions et il est juste de conclure à l'absence de ceux-ci.

Si, par contre, après avoir mis en solution des ions I^- ou Br^-, on ne réussit pas à les identifier, cela signifie qu'il existe dans la solution un réducteur (ions CNS^- ou H_2S). Dans ce cas, il faut prendre une autre portion du filtrat obtenu après séparation du précipité d'argent métallique (selon le point 7) et oxyder les réducteurs qu'elle contient par action de $KMnO_4$ en présence de H_2SO_4. Ajouter le permanganate dans une sorbonne jusqu'à apparition d'une couleur framboise ou brun jaunâtre dans la solution par addition d'*une goutte* supplémentaire de $KMnO_4$. Eliminer la coloration par addition d'une solution *diluée* de $Na_2S_2O_3$ (*dont un excès est nuisible*), puis rechercher I^- et Br^- par la voie ordinaire.

TROISIÈME GROUPE DES ANIONS

Le troisième groupe des anions comprend l'ion nitrate NO_3^-, l'ion nitrite NO_2^-, l'ion acétate CH_3COO^-, l'ion permanganate MnO_4^-, etc. *La propriété caractéristique de ce groupe est la solubilité de sels correspondants de baryum et d'argent par suite de laquelle ni* $AgNO_3$, *ni* $BaCl_2$ *ne précipitent les anions du III*ème *groupe.* Parmi les sels d'argent, les moins solubles sont $AgNO_2$ et CH_3COOAg qui peuvent donc précipiter dans des solutions suffisamment concentrées. Mais ils se dissolvent facilement si on dilue avec de l'eau et qu'on chauffe. Il n'y a pas de réactif général du IIIème groupe. Les anions NO_2^-, NO_3^- et CH_3COO^- sont incolores, l'ion MnO_4^- est violet.

§ 105. Réactions de l'ion nitrate NO_3^-

L'ion NO_3^- est l'anion de l'acide nitrique HNO_3, un des acides minéraux les plus forts. L'acide nitrique est en même temps un oxydant assez fort capable d'oxyder un grand nombre de réducteurs. Aussi HNO_3 est-il utilisé en analyse pour dissoudre de nombreux sulfures et différents métaux et alliages, insolubles dans HCl et H_2SO_4. Les produits de sa réduction sont le plus souvent le dioxyde d'azote NO_2 ou l'oxyde nitrique NO. Le premier se forme lors de l'oxydation de divers corps par HNO_3 concentré, le second quand on utilise HNO_3 dilué. Dans certains cas, la réduction de l'acide nitrique peut aller plus loin et il se formera soit de l'azote libre N_2, soit même de l'ammoniac NH_3, qui donne avec un excès d'acide le sel NH_4NO_3.

Les sels de HNO_3 appelés nitrates sont solubles dans l'eau, sauf les sels basiques de bismuth et de mercure, ainsi que les sels de quelques bases organiques. Aussi emploie-t-on presque exclusivement des réactions d'oxydation en recherchant NO_3^-.

1. *Réaction au cuivre et à l'acide sulfurique.* Ajouter à une solution de nitrate H_2SO_4 concentré et un petit morceau de cuivre métallique. Chauffer le contenu du tube à essai. Il se dégage un gaz roux (NO_2) qu'on distingue mieux si on met le tube au-dessus d'une

feuille de papier blanc et qu'on regarde par le dessus. *Il faut préalablement s'assurer que la réaction n'est pas trop tumultueuse.* La réaction a pour équation

$$2NO_3^- + 8H^+ + 3Cu = 3Cu^{++} + 4H_2O + 2NO\uparrow$$
$$2NO + O_2 \text{ (de l'air)} = 2NO_2$$

2. *Réaction à* $FeSO_4$. Ajouter à une solution de $FeSO_4$ un peu de solution de nitrate étudiée et agiter. Après quoi, incliner le tube à essai et y verser avec précautions le long de la paroi H_2SO_4 concentré de façon à ce que les liquides se mélangent le moins possible. A la surface de séparation des deux couches, H_2SO_4 et la solution de $FeSO_4$, il se produit un anneau brun :

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$
$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

NO formé donne avec $FeSO_4$ un complexe $[Fe(NO)]SO_4$ peu stable, de couleur brune.

Les iodures et les bromures gênent la réaction, car en leur présence, il se dégage I_2 et Br_2 libres qui donnent des anneaux bruns. Les ions CrO_4^{--}, MnO_4^-, $[Fe(CN)_6]^{---}$, $[Fe(CN)_6]^{==}$, CNS^-, $S_2O_3^{--}$ et SO_3^{--} doivent être absents.

L'ion NO_2^- donne aussi cette réaction qui marche avec H_2SO_4 dilué et même avec CH_3COOH.

3. *Réduction en ammoniac.* Mettre dans un tube à essai de la solution de nitrate étudiée et y verser une solution concentrée de base. Introduire une petite quantité (ce qui tient sur la pointe d'un canif) de zinc en poudre. Boucher le tube avec un tampon d'ouate (pas trop serré) d'environ 1 cm de large pour arrêter les projections de base causées par le dégagement des gaz. Mettre au-dessus du tampon un morceau de papier tournesol ou de papier à la phénolphtaléine humide et chauffer.

Dans ces conditions, l'ion NO_3^- est réduit en NH_3 qui bleuit le papier de tournesol ou rougit le papier à la phénolphtaléine. La réaction a pour équation

$$NaNO_3 + 4Zn + 7NaOH = NH_3\uparrow + 4Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Au cas où l'on utiliserait l'aluminium métallique en poudre à la place du zinc, la réaction est très violente et doit donc être effectuée *sans chauffer et avec une solution alcaline diluée.* Equation de la réaction

$$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 2H_2O = 3NH_3\uparrow + 8AlO_2^-$$

La recherche de NO_3^- en utilisant cette réaction est gênée par l'ion NH_4^+ qui doit au préalable être éliminé par ébullition avec une base. Tous les autres anions contenant de l'azote et qui sont aussi

réduits en NH_3 par l'aluminium, à savoir NO_2^-, CNS^-, $[Fe(CN)_6]^{=}$ et $[Fe(CN)_6]^{---}$, gênent cette réaction.

4. *Réaction à* $MnCl_2$. Si on chauffe la solution de nitrate à analyser avec 2 volumes de solution saturée de $MnCl_2$ dans HCl concentré, la solution obtenue devient brun foncé par suite de la formation des ions complexes $[MnCl_6]^{--}$:

$$3MnCl_2 + 12HCl + 2HNO_3 = 3H_2[MnCl_6] + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

La même réaction est produite par certains autres oxydants tels que les ions MnO_4^- et CrO_4^{--}. L'ion NO_2^- donne une coloration jaune par dissolution de NO_2 gazeux dans la liqueur.

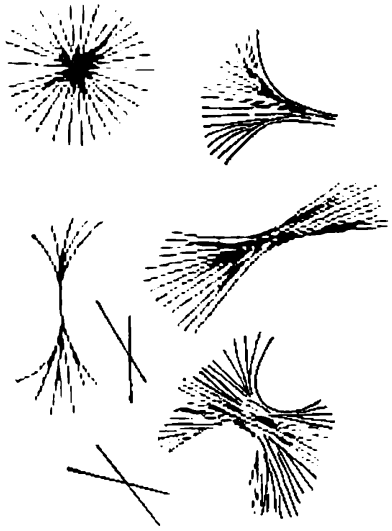


Fig. 46. Cristaux de nitrate de nitron

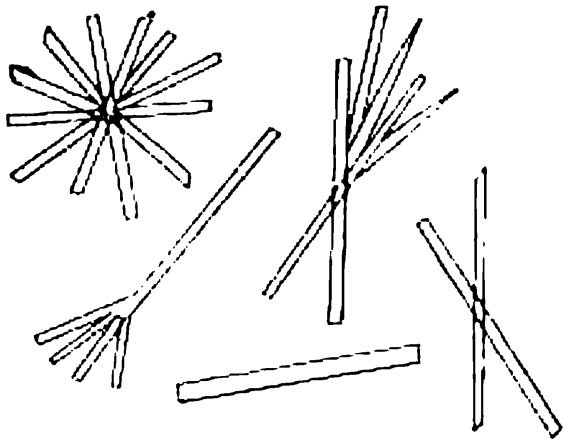


Fig. 47. Cristaux de nitrite de nitron

5. *Réduction de* NO_3^- *en* NO_2^-. Si on attaque les nitrates par zinc métallique en présence de CH_3COOH, ils sont réduits en nitrites:

$$NO_3^- + Zn + 2CH_3COOH = NO_2^- + Zn^{++} + 2CH_3COO^- + H_2O$$

La formation de l'ion NO_2^- peut être établie en faisant ses réactions caractéristiques (§ 106).

6. *Réaction à la diphénylamine* $(C_6H_5)_2NH$. Sur un verre de montre soigneusement lavé et essuyé, on met 4 ou 5 gouttes d'une solution de diphénylamine dans H_2SO_4 concentré. On y porte avec une baguette de verre propre une très petite quantité de solution de nitrate étudiée et on mélange. En présence de NO_3^-, il apparaît une coloration bleue intense par suite de l'oxydation de la diphénylamine par l'acide nitrique formé.

La même réaction est donnée par NO_2^-, CrO_4^{--}, MnO_4^-, $[Fe(CN)_6]^{---}$, Fe^{+++} et d'autres oxydants ayant un potentiel d'oxydo-réduction assez élevé. En présence d'ions I^-, il se produit l'oxydation de ceux-

ci en I_2 par action de l'acide sulfurique, ce qui peut parfois masquer la coloration due aux ions NO_3^-.

7. *Réaction microcristalloscopique.* Faire agir sur une goutte de solution de nitrate étudiée une goutte d'une solution à 10 % de nitron $C_{20}H_{16}N_4$ (base organique) dans de l'acide acétique à 5 %. Des faisceaux d'aiguilles caractéristiques de nitrate de nitron $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ précipitent. La fig. 46 montre leur aspect au microscope. La réaction permet d'identifier 0,025 μg de NO_3^-. Dilution limite 1 : 120 000.

Trois autres des anions que nous étudions, NO_2^- (fig. 47), CNS^- et I^-, donnent également des précipités cristallisés avec le nitron. Mais il est facile de distinguer ces précipités des cristaux que forme l'ion NO_3^-.

§ 106. Réactions de l'ion nitrite NO_2^-

L'ion NO_2^- est l'anion de l'acide nitreux HNO_2. Ce dernier ne peut exister à l'état libre qu'en solution aqueuse diluée froide, car il est décomposé aisément en anhydride et en eau :

$$2HNO_2 = N_2O_3 + H_2O$$

L'anhydride nitreux est instable et ne peut exister qu'à basse température. A la température ambiante, il se décompose immédiatement avec formation d'oxyde et de peroxyde d'azote :

$$N_2O_3 = NO + NO_2$$

Les nitrites sont beaucoup plus stables que HNO_2. Ils se dissolvent bien dans l'eau. Le moins soluble est le nitrite d'argent $AgNO_2$, mais il se dissout bien à chaud. Quelques sels complexes contenant l'ion NO_2^- sont peu solubles, par exemple $K_3[Co(NO_2)_6]$, $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$, etc.

A la différence de l'acide nitrique, l'acide nitreux est relativement faible ($K = 4 \cdot 10^{-4}$).

L'*ion* NO_2^- *donne toutes les réactions de l'ion* NO_3^- *décrites ci-dessus (sauf celle qui figure au point 5)*. On peut distinguer l'ion NO_2^- de l'ion NO_3^- à l'aide des réactions suivantes.

1. Les *acides* décomposent tous les nitrites avec formation de NO_2 gazeux coloré en brun rougeâtre :

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2$$

$$2HNO_2 = NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O$$

2. L'*iodure de potassium* KI, en présence de H_2SO_4 dilué, est oxydé par les nitrites en I_2 libre (§ 99, point 5). D'autres oxydants dont le potentiel d'oxydo-réduction est assez élevé, par exemple les ions MnO_4^-, CrO_4^{--}, $[Fe(CN)_6]^{---}$, AsO_4^{---} (en milieu fortement acide), etc., ont la même action sur les ions I^-.

3. *Action de* $KMnO_4$. Comme la valence de l'azote dans HNO_2 (+3) a une valeur intermédiaire, elle peut aussi bien augmenter que diminuer. En d'autres termes, l'ion NO_2^- peut non seulement oxyder (comme dans les réactions étudiées ci-dessus), mais aussi être oxydé. Ceci peut s'observer par action d'une solution de permanganate de potassium sur une solution de nitrite chaude et acidifiée par H_2SO_4 :

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5NO_3^- + 2Mn^{++} + 3H_2O$$

La décoloration de la solution de $KMnO_4$ indique que la réaction a lieu. $KMnO_4$ est également décoloré par beaucoup d'autres réducteurs ayant un potentiel d'oxydo-réduction faible (par exemple les ions S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, $C_2O_4^{--}$, CNS^-, AsO_3^{---}, $[Fe(CN)_6]^{----}$, I^-, Br^-). En milieu alcalin, le permanganate n'est pas réduit par les ions NO_2^-.

4. *Réaction colorée.* Une réaction très sensible de l'ion NO_2^- est fondée sur la formation d'un colorant azoïque vivement coloré. Pour la réaliser, on ajoute à la solution neutre ou acétique à étudier des solutions d'acide sulfanilique et d'α-naphtylamine *. En présence de NO_2^-, il apparaît immédiatement ou après un certain temps (selon la quantité de NO_2^-) une coloration rouge caractéristique.

En l'absence de l'ion NO_2^-, cette réaction peut être utilisée pour l'identification de l'ion NO_3^- préalablement réduit par zinc en poudre en présence de CH_3COOH (§ 105, point 5).

5. L'*élimination* de NO_2^- peut être obtenue en chauffant avec précautions la solution avec NH_4Cl ou $(NH_4)_2SO_4$ solides. La réaction se déroule ainsi :

$$NH_4^+ + NO_2^- = N_2\uparrow + 2H_2O$$

L'urée $CO(NH_2)_2$ en milieu acide agit comme les sels d'ammonium :

$$2NO_2^- + 2H^+ + CO(NH_2)_2 = 3H_2O + CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow$$

Effectuer la réaction de la façon suivante. Dissoudre 0,5 g d'urée dans 1 ml de solution de nitrite étudiée. Ajouter par petites portions la solution obtenue à 1 ml de H_2SO_4 2 N. *Ne verser chaque nouvelle portion de solution qu'après que la réaction tumultueuse provoquée par addition de portion précédente a cessé.* Quand toute la solution a été versée, laisser reposer le liquide, puis faire sur une portion séparée de celui-ci l'essai de l'ion NO_2^- par la réaction à KI en présence d'amidon.

---

* La formule de l'acide sulfanilique est $H_2N - C_6H_4 - SO_3H$, celle de l'α-naphtylamine $C_{10}H_7 - NH_2$ et celle du produit de la réaction $H_2N - C_{10}H_4 - N = N - C_6H_4 - SO_3H$

Il faut noter que lors de la séparation de NO_2^-, surtout par action des sels ammoniacaux, sa faible quantité a en général le temps de s'oxyder en NO_3^-.

Dans le cas où NO_2^- et NO_3^- sont présents simultanément, on ne peut identifier ce dernier qu'après avoir éliminé NO_2^- de la solution par les méthodes décrites ci-dessus.

Il faut cependant tenir compte que, à cause de l'oxydabilité élevée des nitrites dans le cas où ils sont présents en excès, il y aura presque toujours des ions NO_3^- dans la solution en sorte que l'on ne peut guère réaliser de réaction sûre de ces derniers ions.

On ne peut rechercher avec une certitude absolue que de *grandes quantités* de NO_3^- en présence de traces de NO_2^-. Cette recherche se fait par une réaction de NO_3^- relativement peu sensible (par exemple par la réaction à Cu et à H_2SO_4 décrite au § 105, point 1) après élimination préalable de NO_2^- par action de $CO(NH_2)_2$ ou d'un sel d'ammonium. Mais on ne peut conclure avec certitude à la présence de NO_3^- dans la solution à analyser que si la réaction réussit très nettement.

6. *Réaction microcristalloscopique.* On met une parcelle de substance où l'on recherche l'ion NO_2^- dans une goutte d'une solution contenant de l'acétate de potassium, de plomb et de cuivre (II) et acidifiée par CH_3COOH. Il se forme des cristaux noirs cubiques de $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (v. fig. 6, p. 95). Limite de sensibilité : 0,75 µg de NO_2^-. Dilution limite 1 : 1 500. L'ion NO_3^- ne gêne pas la réaction.

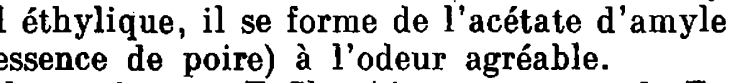
§ 107. Réactions de l'ion acétate CH_3COO^-

L'ion acétate est l'anion de l'acide acétique CH_3COOH, monoacide faible ($K = 1{,}86 \cdot 10^{-5}$). Ses sels appelés acétates sont presque tous bien solubles dans l'eau. Le moins soluble est l'acétate d'argent ; certains sels basiques sont difficilement solubles, par exemple $CH_3COO(OH)_2Fe$ et $CH_3COO(OH)_2Al$.

1. L'*acide sulfurique* H_2SO_4 déplace CH_3COOH à l'état libre des acétates. L'acide acétique se volatilisant à chaud peut être identifié grâce à son odeur caractéristique. On peut aussi effectuer la réaction de formation de l'acide acétique libre en triturant un mélange solide à analyser avec une faible quantité de $NaHSO_4$ ou de $KHSO_4$ solides.

2. *Formation d'acétates d'éthyle et d'amyle.* Ajouter à une solution d'acétate, ou mieux encore à un sel solide, H_2SO_4 concentré et de l'alcool éthylique. Chauffer le mélange 1 ou 2 minutes au bain-marie, puis verser le contenu du tube à essai dans un verre d'eau froide. L'acétate d'éthyle $CH_3COOC_2H_5$ se reconnaît aisément à son odeur agréable.

La réaction se déroule comme suit :

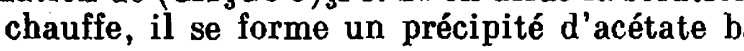


$$2CH_3COONa + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2CH_3COOH$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Si on substitue dans cette réaction l'alcool amylique $C_5H_{11}OH$ à l'alcool éthylique, il se forme de l'acétate d'amyle $CH_3COOC_5H_{11}$ (appelé essence de poire) à l'odeur agréable.

3. *Chlorure ferrique* $FeCl_3$. Ajouter un peu de $FeCl_3$ à une solution de CH_3COONa. Il apparaît une coloration brun-rouge par suite de la formation de $(CH_3COO)_3Fe$. Si on dilue la solution avec de l'eau et qu'on chauffe, il se forme un précipité d'acétate basique :



$$(CH_3COO)_3Fe + 2H_2O = CH_3COO(OH)_2Fe \downarrow + 2CH_3COOH$$

La solution doit être neutre et ne doit pas contenir d'anions précipitant l'ion ferrique : CO_3^{--}, SO_3^{--}, PO_4^{---}, $[Fe(CN)_6]^{----}$, etc. Les ions CNS^- et I^- doivent aussi être absents ; en oxydant I^- en I_2, les ions Fe^{+++} donnent à la solution une coloration brun-rouge semblable à celle que l'on s'attend à obtenir dans la réaction. On peut éliminer tous ces ions en ajoutant $AgNO_3$ ou Ag_2SO_4 à la solution neutre. Mais cela entraîne une dépense importante de sels d'argent et il n'y a pas lieu d'utiliser la réaction en question sans nécessité absolue.

4. *Réaction au nitrate de lanthane* $La(NO_3)_3$. Déposer sur un verre de montre une goutte de solution étudiée, une goutte de solution à 5 % de $La(NO_3)_3$ et une goutte 0,01 N de solution d'iode. Au bout d'une minute, faire agir une goutte de solution 1 N de NH_4OH et laisser reposer quelques minutes. En présence de l'ion CH_3COO^-, il apparaît autour de la goutte d'ammoniaque * un anneau bleu ou brun bleuâtre dû vraisemblablement à l'adsorption de l'iode par l'acétate de lanthane basique. La réaction est gênée par les anions SO_4^{--} et PO_4^{---} qui forment avec le lanthane des sels peu solubles. Il faut donc précipiter préalablement les anions SO_4^{--} et PO_4^{---} par $Ba(NO_3)_2$ ou $BaCl_2$.

§ 108. Réactions de l'ion permanganate MnO_4^-

L'ion permanganate est l'anion de l'acide permanganique $HMnO_4$ qui correspond au manganèse heptavalent. L'acide permanganique à l'état libre n'est connu qu'en solution aqueuse. Tous ses sels sont bien solubles dans l'eau ; leurs solutions sont violettes. Aussi utilise-t-on pour l'identification de l'ion MnO_4^- exclusivement les réactions d'oxydation de différents corps ou ions qu'il provoque.

* Après addition de NH_4OH, il ne faut pas agiter la solution.

Si l'oxydation se fait en milieu acide, l'ion MnO_4^- est en général réduit à l'état de cation Mn^{++} selon le schéma :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{++} + 4H_2O$$

et la coloration violette de l'ion MnO_4^- disparaît.

Dans les réactions d'oxydation en milieu alcalin ou neutre, MnO_4^- n'est réduit qu'en Mn^{+IV} qui précipite sous forme d'un précipité brun d'acide manganeux $MnO(OH)_2$:

$$MnO_4^- + 3H_2O + 3e = MnO(OH)_2 + 4OH^-$$

1. *Réactions d'oxydation dues aux ions* MnO_4^-. Le potentiel d'oxydo-réduction du couple MnO_4^-/Mn^{++} est très élevé : +1,51 V. L'ion MnO_4^- en milieu acide est donc un des oxydants les plus forts. Il oxyde un grand nombre de réducteurs tels que H_2S, sulfures, thiosulfates, iodures, bromures, chlorures *, arsénites, thiocyanates, ferrocyanures, oxalates, nitrites, eau oxygénée **, certains cations (Fe^{++}, Sn^{++}, Sb^{+++}), de nombreux corps organiques comme la benzidine et la diphénylamine. On a donné les équations des réactions lors de la description des réactions des ions énumérés, etc.

Le potentiel normal d'oxydo-réduction du couple MnO_4^-/MnO_2 en milieu alcalin est beaucoup plus faible que celui du couple MnO_4^-/Mn^{++}. Il n'est que de +0,54 V ; aussi l'activité oxydante des ions MnO_4^- est beaucoup moins élevée en milieu alcalin qu'en milieu acide. Cela se manifeste par exemple en ce qu'il existe une série de réducteurs qui sont facilement oxydés par les ions MnO_4^- en milieu acide et ne sont pas oxydés par eux en milieu alcalin. C'est le cas des ions NO_2^-, Cl^-, Br^-. Les anions I^-, S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, AsO_3^{---}, CNS^-, $[Fe(CN_6)]^{----}$, qui sont des réducteurs plus forts, sont oxydés par les ions MnO_4^- aussi bien en milieu alcalin qu'en milieu acide. Nous utiliserons l'action de $KMnO_4$ en milieu alcalin en effectuant des essais préalables de la présence dans la solution des anions réducteurs énumérés ci-dessus.

2. *Action des acides.* Les acides dilués ne réagissent pas de façon appréciable avec les permanganates. H_2SO_4 concentré attaque les permanganates secs en dégageant de l'anhydride permanganique Mn_2O_7, liquide huileux vert-brun. Si on chauffe légèrement, Mn_2O_7 se décompose facilement (avec explosion) en MnO_2 et en oxygène.

---

* Les ions I^- sont aisément oxydés à froid ; les ions Br^- sont difficilement oxydés à froid, mais facilement à chaud ; les ions Cl^- ne sont pratiquement pas oxydés à froid par les ions MnO_4^-. A chaud, en présence d'acides minéraux, l'oxydation de Cl^- a lieu, bien que difficilement. En présence d'acide acétique, elle ne se produit presque pas, même à chaud.

** Dans cette réaction, l'eau oxygénée se comporte comme un réducteur (v. p. 265, point 5).

Il suffit en général, pour produire l'explosion, de la chaleur qui se dégage sous l'action de H_2SO_4. Equations des réactions:

$$4KMnO_4 + 2H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2Mn_2O_7 + 2H_2O$$

$$2Mn_2O_7 = 4MnO_2 + 3O_2\uparrow$$

3. *Réactions par voie sèche.* Les permanganates secs sont décomposés par calcination. Il se dégage de l'oxygène qu'on peut détecter en plaçant une brindille qui couve dans le tube à essai ou dans le creuset, celle-ci s'enflamme alors:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

Le composé obtenu, le manganate de potassium K_2MnO_4, est un dérivé du manganèse (VI).

Par la méthode électronique, l'équation de la réaction est déduite ainsi:

$$MnO_4^- - e = MnO_2 + O_2$$

$$MnO_4^- + e = MnO_4^{--}$$

$$2MnO_4^- = MnO_4^{--} + MnO_2 + O_2\uparrow$$

A cette équation correspond l'équation moléculaire ci-dessus.

§ 109. Analyse d'un mélange d'anions des Ier, IIème et IIIème groupes

Dans la pratique de l'analyse, on a rarement à recourir à l'analyse systématique des anions au sens où nous avons pris ce terme auparavant (p. 453). Le plus souvent, la recherche des anions se fait par la méthode fractionnée, c'est-à-dire sur des fractions séparées de la liqueur primitive et dans un ordre arbitraire. Ce n'est que dans des cas relativement rares que l'on doit utiliser des réactions de séparation. Les plus importantes d'entre elles ont été étudiées au § 92 (recherche des ions PO_4^{---}, AsO_4^{---} et AsO_3^{---}), au § 99 (identification des ions Cl^-, Br^-, I^-), au § 100 (recherche des ions S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ et SO_4^{--}) et au § 104 (mise en évidence de tous les anions du IIème groupe).

Bien que l'ordre dans lequel se font les réactions d'analyse des anions ne soit pas obligatoire et puisse varier, il convient, pour des raisons de commodité et d'économie de temps, d'observer un plan de travail défini. Il est avantageux de commencer l'analyse par une série d'essais préliminaires destinés à établir l'absence de certains anions dans la solution et par là même à simplifier la suite de l'analyse.

Ces expériences, décrites en détail plus loin, comprennent les essais: a) par les réactifs généraux $BaCl_2$ et $AgNO_3$; b) de recherche

des ions réducteurs (au moyen d'une solution de $KMnO_4$ et de I_2) et des ions oxydants (au moyen d'une solution de KI) ; c) de dégagement des gaz lors de l'acidification de la solution par une solution 2 N de H_2SO_4. Dans les cas où c'est commode, il est recommandé de rechercher parallèlement certains anions individuels (SO_4^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$ et les anions du IIème groupe).

Après avoir terminé les essais préliminaires et établi les anions dont la présence est exclue dans la solution étudiée, on passe à la recherche des anions (non encore identifiés) dont la présence est possible.

Comme un seul et même anion doit être recherché selon les cas, par des réactions différentes, la description de la marche de l'analyse donnée ci-après n'indique pas le mode opératoire des réactions, mais ne fait qu'étudier la possibilité d'utiliser telle ou telle réaction. Aussi quand on effectue pratiquement l'analyse, il faut se servir de la description des réactions donnée dans le texte.

Il faut avoir en vue le fait que la solution dans laquelle on recherche les anions ne peut contenir que les cations K^+, Na^+ ou NH_4^+. Tous les autres cations, à commencer par Mg^{++}, en formant avec beaucoup d'anions des sels peu solubles dans l'eau, gênent leur identification et doivent être éliminés préalablement par ébullition avec un carbonate de sodium. Cette opération est étudiée en détail au § 114.

Pour éviter des complications superflues, cet ouvrage n'examine pas les cas, relativement rares et généralement sans importance pratique, où la solution contient des oxydants et des réducteurs incompatibles en milieu acide. Les étudiants pourront s'y retrouver dans les plus simples de ces cas grâce aux données présentées dans cet ouvrage.

Pour les cas plus compliqués, il faut recourir à la littérature spécialisée.

MARCHE DE L'ANALYSE D'UN MÉLANGE D'ANIONS DES Ier, IIème ET IIIème GROUPES

A. Essais préliminaires

1. *Réaction de la solution étudiée.* Si la réaction de la solution étudiée est acide (pH $\leqslant$ 2), celle-ci ne peut contenir d'anions des acides volatils et instables, c'est-à-dire CO_3^{--} et $S_2O_3^{--}$. Si cette solution n'a pas d'odeur, elle ne contient pas non plus S^{--}, SO_3^{--} et NO_2^-.

Note. On ne peut conclure à l'absence de l'ion CO_3^{--} en cas de réaction acide de la solution obtenue lors de l'étude des mélanges de substances sèches, car leur dissolution peut être accompagnée de réactions provoquant une décom-

position totale des carbonates avec dégagement de CO_2. Ainsi, lorsqu'on dissout un mélange $Na_2CO_3 + Al_2(SO_4)_3$, il se produit la réaction

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3Na_2SO_4 + 3CO_2 \uparrow$$

Si le sulfate d'aluminium est en excès dans le mélange, le résidu de ce composé qui n'a pas pris part à la réaction passe en solution et lui confère une réaction acide. Il résulte de ce qui vient d'être dit que, dans le cas de mélanges solides, il faut effectuer la réaction de l'ion CO_3^{--} sur une fraction séparée de la substance sèche.

2. *Recherche des anions du Ier groupe.* A une fraction séparée de la solution neutre ou faiblement basique (pH $\approx$ 7 à 9) * ajouter une solution de $BaCl_2$. La formation d'un précipité indique les anions du Ier groupe **.

3. *Recherche des anions du IIème groupe.* A une fraction séparée de la solution étudiée, ajouter une solution de $AgNO_3$. S'il se forme un précipité, acidifier par une solution de HNO_3. L'insolubilité du précipité dans celui-ci indique la possibilité de la présence des anions du IIème groupe (ou de l'ion $S_2O_3^{--}$ qui donne avec l'ion Ag^+ un précipité de Ag_2S et avec HNO_3 un précipité de soufre). Dans ce cas, identifier dans une portion séparée de la solution les anions du IIème groupe, comme décrit au § 104 (ou p. 481 si la présence d'ions CNS^-, $[Fe(CN)_6]^{----}$ et $[Fe(CN)_6]^{---}$ est exclue).

4. *Recherche des anions réducteurs.* a. A 1 ml de solution étudiée ajouter une solution 2 N de base et une solution diluée de $KMnO_4$ (voir § 89, point 5). En l'absence de précipité, chauffer la solution au bain-marie pendant une minute. Un précipité brun de $MnO(OH)_2$ indique la présence d'anions réducteurs: S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, I^-, AsO_3^{---}, CNS^-, $[Fe(CN)_6]^{----}$ et éventuellement *** $C_2O_4^{--}$.

b. Si l'essai précédent a montré la présence de réducteurs, acidifier une autre portion de la solution étudiée avec H_2SO_4 et ajouter goutte à goutte une solution diluée d'iode colorée en bleu par de l'empois d'amidon. La décoloration de la solution indique la présence des anions S^{--}, $S_2O_3^{--}$ ou SO_3^{--}.

5. *Recherche des anions oxydants.* A 1 ml de solution à analyser acidifiée par une solution 2 N de H_2SO_4 ajouter 1 ml de benzène ou de chloroforme et 10 à 20 gouttes de KI. L'apparition (par agitation) d'une coloration violette de la couche de solvant indique la

---

* Les solutions acides doivent être préalablement neutralisées par $Ba(OH)_2$.

** S'il ne se forme pas de précipité, les anions $S_2O_3^{--}$ et BO_2^{-} peuvent quand même être présents, car ils ne sont précipités par les ions Ba^{++} que dans des solutions suffisamment concentrées.

*** L'ion $C_2O_4^{--}$ en milieu basique réduit $KMnO_4$ lentement et on ne peut donc conclure à son absence par le fait de l'absence de précipité de $MnO(OH)_2$. Dans les cas où l'on n'obtient pas de précipité, on observe parfois un brunissement de la solution. Cela peut dépendre aussi bien de la formation d'une solution colloïdale de $MnO(OH)_2$ que de la précipitation de I_2 libre.

présence d'anions oxydants: MnO_4^-, CrO_4^{--}, NO_2^-, $[Fe(CN)_6]^{---}$, ainsi que * AsO_4^{---}

Si cet essai donne un résultat négatif, ajouter à une autre portion de la solution une solution saturée de $MnCl_2$ dans HCl concentré et chauffer une minute. Une coloration noire ou brune (p. 497) indique la présence de NO_3^-**. Il faut le confirmer par d'autres réactions de l'ion NO_3^- (action de la diphénylamine, etc.).

6. *Dégagement de gaz.* On traite une portion de la solution étudiée (ou mieux une faible quantité de substance solide) par une solution 2 N de H_2SO_4 et secoue un peu le contenu du tube à essai en frappant du doigt avec précaution sa partie inférieure. Si on n'observe pas de dégagement de bulles gazeuses, on chauffe. La formation de gaz (CO_2, SO_2, H_2S, NO_2) indique la présence possible de CO_3^{--}, S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, NO_2^-.

Note. Quand on procède à cet essai, il faut établir autant que possible la composition des gaz qui se dégagent. Rappelons leurs propriétés:

a) CO_2 est un gaz incolore, inodore et qui trouble l'eau de chaux ***;

b) SO_2 est un gaz à l'odeur de soufre brûlant; il décolore les solutions diluées **** de I_2 ou de $KMnO_4$;

c) H_2S est un gaz à l'odeur d'œufs pourris qui noircit un papier imprégné d'une solution de $(CH_3COO)_2Pb$ ou de Na_2PbO_2;

d) NO_2 est un gaz brun-rouge, d'odeur forte caractéristique.

B. Identification des anions individuels

Après avoir établi sur la base des essais préliminaires la présence de quels anions (non identifiés auparavant) est possible dans la solution étudiée, il faut les identifier comme indiqué ci-après.

7. *Identification des ions* S^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--}, SO_4^{--}. Si la recherche des réducteurs par une solution de I_2 (point 4,b) a donné un résultat positif, on identifie les ions S^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--} et SO_4^{--} dans une portion séparée de la solution comme décrit p. 484. En cas de résultat négatif de l'essai par la solution de I_2, on met en évidence SO_4^{--} par action de $BaCl_2$ sur une portion séparée de solution. Un précipité blanc de $BaSO_4$, *insoluble dans* HCl *dilué* *****, indique la présence de SO_4^{--}

---

* L'ion AsO_4^{---} n'oxyde les ions I^- que si la concentration des ions H^+ dans la solution est suffisante. On ne peut donc conclure à l'absence des ions AsO_4^{---} en cas de réaction négative.

** En présence de l'ion NO_2^-, une coloration jaune apparaît par dissolution de NO_2 gazeux dans la liqueur.

*** Elle peut également être troublée par SO_2.

**** H_2S décolore aussi I_2 ou $KMnO_4$.

***** Il ne faut pas employer HCl concentré, car il peut entraîner la précipitation de $BaCl_2$ (effet des ions communs Cl^-, v. § 25).

8. *Identification des ions* CO_3^{--}. Mettre une faible quantité de substance solide étudiée (ou 1 à 2 ml de solution) dans un appareil représenté fig. 43 (p. 461). Si les essais précédents ont montré la présence des ions SO_3^{--} ou $S_2O_3^{--}$, oxyder ceux-ci par addition de H_2O_2 (à 3 %). Faire agir ensuite une solution 2 N de HCl et opérer comme décrit p. 461.

9. *Identification des ions* PO_4^{---}, AsO_4^{---}, AsO_3^{---}. a. Si les ions AsO_4^{---} et AsO_3^{---} ne peuvent être présents dans la solution étudiée, on identifie l'ion PO_4^{---} par la réaction au réactif molybdique. A ces fins, on chauffe pendant quelques minutes 1 ml de solution étudiée avec 2 ml d'une solution 6 N de HNO_3 pour oxyder les réducteurs. Puis on ajoute un excès de réactif molybdique et on chauffe à 40-50°. S'il ne se forme pas de précipité, on ajoute quelques cristaux de NH_4NO_3 et on laisse reposer. Un précipité jaune de $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ indique la présence de PO_4^{---}.

Fig. 48. Appareil pour la recherche des gaz obtenus dans la réaction

b. Si la présence des ions AsO_4^{---} et AsO_3^{---} est possible, conduire la recherche comme indiqué p. 465.

10. *Identification des ions* $C_2O_4^{--}$, F^-, BO_2^-. a. Acidifier une portion séparée de la solution étudiée par CH_3COOH (jusqu'à pH $\approx$ 4 à 5) et attaquer par un excès de solution de $CaCl_2$ à chaud. Un précipité (CaC_2O_4 et CaF_2) indique la possibilité de la présence de $C_2O_4^{--}$ et F^-. Filtrer le précipité, *le laver soigneusement* (pour éliminer les réducteurs adsorbés) et le traiter à chaud par une solution 2 N de H_2SO_4. Si la dissolution n'est pas complète, séparer le résidu non dissous et ajouter goutte à goutte au filtrat chauffé à 60-70° une solution diluée * (0,01 N) de $KMnO_4$. Sa décoloration confirme la présence de $C_2O_4^{--}$. a.

b. Si l'essai précédent indique la présence éventuelle de l'anion F^-, prendre dans le flacon *sec* d'un appareil représenté fig. 48 une petite quantité de substance sèche ** à analyser et la traiter par quelques gouttes de H_2SO_4 concentré. Introduire ensuite dans le flacon, avec la boucle d'un fil de platine, une goutte d'eau et laisser reposer. En présence de fluorure, il se forme SiF_4 gazeux, qui, absorbé par l'eau, la trouble par suite de la formation d'un précipité d'acides siliciques.

En l'absence de phosphates et d'oxalates dans la solution étudiée, on peut aussi identifier F^- par la réaction à la touche à l'alizarine et au nitrate de zirconyle (§ 94, point 5).

* Pour accélérer la réaction, il est bon d'additionner la solution d'une goutte de $MnSO_4$.

** Si on a à analyser une solution, il faut en évaporer à sec une partie dans un creuset ou dans une capsule de porcelaine.

c. Pour identifier l'ion BO_2^-, transférer 1 ml de solution étudiée dans un creuset en porcelaine et attaquer par H_2SO_4 concentré. Il faut y ajouter un peu d'alcool éthylique (ou méthylique) et enflammer. La flamme de l'alcool colorée (sur les bords) en vert indique la présence de BO_2^-. On peut aussi identifier l'ion BO_2^- par les réactions à CaF_2 et à l'acide sulfurique (§ 93, point 4, b) ou au papier de curcuma (§ 93, point 3).

11. *Identification de l'ion* SiO_3^{--}. Additionner 0,5 à 1 ml de solution étudiée d'une solution 2 N d'ammoniaque (jusqu'à odeur) et une solution saturée de NH_4Cl et chauffer quelques minutes au bain-marie. Un précipité blanc gélatineux d'acides siliciques indique la présence de SiO_3^{--}. La réaction n'est univoque qu'à condition qu'il n'y ait pas dans la solution de cations d'éléments doués d'un caractère amphotère (Al, Sn, Sb). En présence de ces cations, il faut effectuer la réaction témoin au bleu de méthylène (§ 95, point 4) ou identifier l'ion SiO_3^{--} par la réaction microcristalloscopique de formation de cristaux de $Na_2[SiF_6]$ (§ 95, point 5).

12. *Identification de l'ion* CrO_4^{--}. Elle ne se fait que dans le cas où la solution étudiée est colorée en jaune (ou orange). Additionner 0,5 à 1 ml de solution étudiée d'une goutte de phénolphtaléine. S'il apparaît une coloration rouge, ajouter goutte à goutte une solution 2 N de H_2SO_4 jusqu'à ce que cette coloration disparaisse. Après quoi, introduire dans le même tube à essai encore une goutte d'acide, verser de l'alcool amylique et quelques gouttes d'eau oxygénée et mélanger aussitôt. Un anneau bleu d'acide perchromique H_2CrO_6 indique la présence de CrO_4^{--}.

13. *Identification de l'ion* MnO_4^-. Le signe de la présence de MnO_4^- est une couleur violet framboise (ou rose aux faibles concentrations de MnO_4^-) de la solution. A titre de vérification, ajouter goutte à goutte la solution étudiée à $(NH_4)_2C_2O_4$ acidifié par H_2SO_4 et chauffer à 70°. La décoloration observée confirme la présence de MnO_4^-.

La mise en évidence de l'ion MnO_4^- est gênée par l'ion CrO_4^{--} qu'il faut au préalable précipiter à l'état de $BaCrO_4$ par une solution de $Ba(OH)_2$.

14. *Identification des ions* I^- *et* Br^-. Elle se fait de façon différente selon qu'il y a des anions réducteurs (S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$) ou non.

a. *Absence des réducteurs.* Acidifier environ 1 ml (pas plus !) de solution étudiée par H_2SO_4 2 N et y rechercher les ions I^- et Br^- par l'eau de chlore ou NaClO en présence de benzène (§ 99, point 4). Si I^- se trouve en grande quantité, il est bon de l'éliminer par ébullition avec KNO_2 en milieu acide (§ 99, point 5) pour passer alors à l'ident ication de Br^-.

b. *Présence des réducteurs.* En présence des ions S^{--}, $S_2O_3^{--}$ et SO_3^{--} l'eau de chlore va en premier lieu produire leur oxydation.

Mais comme la concentration de chlore libre dans l'eau de chlore est faible, il peut falloir une très grande quantité de celle-ci pour obtenir l'oxydation indiquée et les ions I^- et Br^- passent facilement inaperçus. Aussi faut-il oxyder les ions S^{--}, SO_3^{--} et $S_2O_3^{--}$ par $KMnO_4$ en milieu acide *. A ces fins, acidifier fortement une petite quantité (~ 1 ml) de solution avec H_2SO_4 dilué et ajouter goutte à goutte en agitant constamment une solution de $KMnO_4$ jusqu'à ce qu'apparaisse une coloration framboise (excès de $KMnO_4$) ou brun jaunâtre (dégagement de I_2 ou de Br_2), ne disparaissant pas par agitation. Pour l'éliminer, ajouter goutte à goutte une solution diluée (10 à 20 fois son volume) de $Na_2S_2O_3$ en agitant constamment la liqueur. Eviter le moindre excès de $Na_2S_2O_3$, car il gêne la recherche des ions I^- et Br^-. Dans la solution exempte de réducteurs, identifier les ions I^- et Br^- en opérant comme cela a été décrit ci-dessus (en a).

Le procédé décrit pour éliminer les anions réducteurs conduit rapidement au but et donne de très bons résultats, mais seulement à la condition de travailler très soigneusement et avec une grande précision.

Pour éviter l'erreur dans les cas où l'on n'arrive pas à déceler I^- et Br^-, on peut recommander le procédé suivant pour vérifier que les opérations décrites ci-dessus ont été correctement effectuées. Dans le tube à essai où l'on a effectué la réaction de I^- et Br^- et où il y a par conséquent du benzène et de l'eau de chlore, on ajoute 1 à 2 gouttes de solution de KI. S'il apparaît par agitation une coloration violette caractéristique de l'iode, il n'y a donc pas dans la solution de substances qui gênent l'identification de I^- et Br^- et il était juste de conclure à leur absence. Mais si après introduction d'ions I^- dans la solution, leur réaction de recherche est négative, cela signifie que les réducteurs ont été incomplètement éliminés, ou bien on a employé un excès de $Na_2S_2O_3$. Dans ce cas, il faut recommencer l'opération d'oxydation en utilisant une nouvelle portion de la solution à essayer.

15. *Identification de l'ion* NO_2^-. La présence de l'ion NO_2^- se reconnaît au gaz brun-rouge NO_2 qui se dégage quand on acidifie la solution par H_2SO_4. A titre de vérification, on dépose sur une plaque à godets une goutte de solution étudiée, neutre ou acétique (pH = 4 à 7), une goutte de solution d'acide sulfanilique et une goutte de α-naphtylamine (voir § 106, point 4). Une coloration rouge de la solution apparaissant immédiatement ou au bout d'un certain temps confirme la présence de NO_2^-.

16. *Identification de l'ion* NO_3^-. a. *En l'absence de l'ion* NO_2^-. Dans ce cas l'ion NO_3^- peut être décelé, après sa réduction en ion NO_2^- (par chauffage avec du zinc métallique et de l'acide acétique), à l'aide de la réaction colorée à l'acide sulfanilique et à l'α-naphtylamine décrite plus haut. La recherche de NO_2^- par cette réaction témoigne de la présence dans la solution étudiée de l'ion NO_3^-.

* Cet oxydant est commode parce qu'on peut obtenir sa solution à des concentrations beaucoup plus fortes que celle de Cl_2. En outre, on peut facilement suivre la marche de l'oxydation d'après le virage de la solution.

En l'absence des ions CNS^-, $[Fe(CN)_6]^{=}$ et $[Fe(CN)_6]^{---}$, on peut aussi identifier NO_3^- par sa réaction de réduction en ammoniac (voir § 105, point 3). Il faut effectuer la réaction de l'ion NH_4^+. S'il est découvert, l'éliminer par évaporation à sec dans un creuset de quelques millilitres de solution étudiée avec un excès NaOH (*avec précaution*, prendre garde aux projections!). Après refroidissement, diluer le contenu du creuset avec de l'eau, le verser dans un tube à essai, ajouter une solution 2 N de NaOH, mettre un peu d'aluminium en poudre et chauffer légèrement. Boucher l'ouverture du tube (pour arrêter les projections) par un tampon d'ouate et placer au-dessus un morceau de papier à la phénolphtaléine humide. Laisser reposer. Si la réaction est trop tumultueuse, tiédir le contenu du tube en plongeant celui-ci dans l'eau. Le rougissement du papier (formation de NH_3) indique la présence de NO_3^- dans la solution étudiée.

En l'absence d'autres anions oxydants (MnO_4^-, CrO_4^{--}, $[Fe(CN)_6]^{---}$ et NO_2^-), le plus commode est d'identifier l'ion NO_3^- par la réaction à la diphénylamine Pour la réaliser, déposer sur un verre de montre soigneusement lavé et essuyé bien à sec 4 ou 5 gouttes de réactif, solution de diphénylamine dans H_2SO_4 concentré. Puis y ajouter avec une baguette de verre propre un peu de solution étudiée et mélanger. Une coloration bleue intense indique la présence de NO_3^-. L'ion I^- en grande quantité peut gêner la réaction.

Enfin, la réaction microcristalloscopique de l'ion NO_3^- avec le nitron (§ 105, point 7) est très commode.

b. *En présence de l'ion* NO_2^-. Dans ce cas, la présence d'importantes quantités de NO_3^- peut être détectée après élimination de NO_2^- par les méthodes décrites au § 106.

17. *Identification de l'ion* CH_3COO^-. a. A 1 ml de solution à étudier ajouter 1 ml d'alcool éthylique C_2H_5OH et 1 ml de H_2SO_4 concentré. L'apparition d'une odeur fruitée caractéristique de l'acétate d'éthyle indique la présence de CH_3COO^-.

b. Broyer soigneusement dans un mortier une petite quantité de substance solide à essayer avec $NaHSO_4$ ou $KHSO_4$ solides. L'apparition d'odeur de l'acide acétique indique la présence de CH_3COO^-.

c. Si le laboratoire possède du nitrate de lanthane, on peut utiliser la réaction de ce dernier en présence de I_2 et de NH_4OH. Les ions SO_4^{--} et PO_4^{---} doivent être préalablement précipités par Ba^{++} (v. § 107, point 4).

QUESTIONS ET PROBLÈMES

1. Comment les anions sont-ils répartis en groupes et qu'est-ce qui caractérise chacun de ces groupes?

2. Quel est le réactif général des anions du Ier groupe? du IIème groupe?

3. Pourquoi l'analyse des anions se distingue-t-elle de celle des cations? Quel rôle jouent ici les réactifs généraux?

4. Peut-on, s'il ne se forme pas de précipité par $BaCl_2$, conclure à l'absence d'anions du Ier groupe sans effectuer un essai préalable de réaction de la solution?

5. Dans la réaction de l'ion SO_4^{--}, peut-on employer HCl concentré au lieu de HCl dilué? Pourquoi?

6. Comment les acides agissent-ils sur les sulfites? Par quelles réactions peut-on détecter le dégagement de SO_2?

7. Comment le zinc métallique agit-il sur les sulfites? Equation de la réaction?

8. Par quelles réactions peut-on: a) identifier l'ion $S_2O_3^{--}$ en présence de SO_3^{--}; b) le séparer de ce dernier?

9. Comment identifie-t-on les anions contenant du soufre, quand ils sont présents simultanément?

10. Pourquoi le trouble qui se forme lors de passage de CO_2 dans l'eau de chaux finit-il par disparaître?

11. Quels ions gênent la recherche de CO_3^{--}? Comment opérer s'il en existe dans la solution?

12. Quelles réactions permettent de distinguer l'ion AsO_3^{---} de l'ion AsO_4^{---}?

13. Comment séparer les ions AsO_4^{---} des ions PO_4^{---}? Comment identifier ces deux ions sans les séparer?

14. Indiquer les principales réactions de l'ion SiO_3^{--} et écrire les équations des réactions.

15. Peut-on conclure à la présence d'anions du IIème groupe dans la solution neutre à étudier en cas de dépôt de précipité par action de $AgNO_3$ sur cette solution?

16. Par quels procédés peut-on rechercher Cl^- en présence de Br^- et I^-?

17. Comment identifie-t-on I^- et Br^-?

18. Lesquels des anions Cl^-, Br^- ou I^- s'oxydent le mieux et pourquoi? Citer les faits qui confirment la réponse.

19. Comment identifier les ions S^{--} dans les sulfures: a) décomposables par les acides? b) non décomposables par les acides?

20. Pourquoi, lorsqu'on recherche Cl^- en présence de Br^- et I^- par action du carbonate d'ammonium ou d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent sur le précipité des sels d'argent, faut-il obtenir la précipitation complète des ions indiqués par Ag^+?

21. La présence de quel anion est-elle indiquée par le dépôt sous l'action de $AgNO_3$: a) d'un précipité noir? b) d'un précipité noircissant peu à peu?

22. Quels anions empêchent l'identification de I^- et Br^- par action de l'eau de chlore et pourquoi? Comment faut-il opérer quand ces anions sont présents dans la solution?

23. Enumérer les principales réactions de recherche de l'ion NO_3^- et écrire leurs équations.

24. Quelles réactions de NO_3^- ne faut-il pas utiliser en présence de I^- et Br^- et pourquoi?

25. Quelles réactions permettent de distinguer l'ion NO_2^- de l'ion NO_3^-?

26. Peut-on, à l'aide de l'une quelconque des réactions étudiées, identifier NO_3^- en présence de NO_2^-?

27. Comment éliminer l'ion NO_2^- de la solution? Equations des réactions?

28. Comment identifier l'ion CH_3COO^-? Quels anions peuvent gêner certains de ces procédés d'identification et comment faut-il opérer s'ils existent dans la solution étudiée?

CHAPITRE IX

ANALYSE D'UNE SUBSTANCE

(Recherche des anions et des cations)

§ 110. Observations préliminaires et préparation de la substance pour l'analyse

Avant de passer à l'analyse complète d'un échantillon quelconque, il faut préalablement procéder à son examen physique minutieux.

Si cet échantillon est une solution, on note sa couleur et son odeur et on essaie sa réaction au tournesol. En présence d'un précipité, il faut tenir compte de sa couleur et de son aspect.

Les échantillons solides non métalliques doivent être attentivement examinés à la loupe. Souvent, on peut ainsi établir que l'échantillon n'est pas homogène, et aussi se faire une idée du nombre probable de ses composants. Il faut dans ce cas prêter attention à la couleur, à la forme et aux dimensions des particules qu'il contient. La couleur des particules est un signe particulièrement important qui peut indiquer la présence de certains éléments. Ainsi, s'il y a dans l'échantillon des cristaux bleus, on peut supposer qu'il contienne des sels de cuivre ; s'il y a des cristaux roses, on peut attendre à la présence des sels de cobalt ou de manganèse, etc.

Naturellement, on ne peut fonder sur de telles observations aucune conclusion définitive. Elles sont cependant utiles, car confrontées aux résultats de l'analyse, elles donnent des indications qui peuvent confirmer son exécution correcte.

Après l'examen physique de la substance, il faut préparer celle-ci pour l'analyse. Les substances solides sont pulvérisées finement, ce qui facilite par la suite l'action des solvants. Cette opération est nécessaire parce qu'on ne peut rendre homogène un échantillon que par une pulvérisation convenable.

Les substances facilement pulvérisables sont triturées dans un mortier de porcelaine ou d'agate jusqu'à obtention d'une poudre fine. Les substances difficilement pulvérisables telles que différents minéraux sont d'abord concassées en morceaux le plus petits possible dans un mortier en acier et ce n'est qu'ensuite qu'on passe au broyage dans un mortier d'agate. Dans ce cas, on n'arrive généralement pas à obtenir en une seule fois le degré de pulvérisation nécessaire. Aussi passe-t-on de temps en temps les particules obtenues au tamis fin et on recommence à triturer dans le mortier celles qui sont restées sur le tamis. On continue ainsi jusqu'à ce que toute la subs-

tance à analyser ait passé à travers le tamis. Cette opération est indispensable parce que les particules les plus difficiles à pulvériser peuvent avoir une composition chimique différente de celles qui ont passé à travers le tamis. Par conséquent, si on ne pousse pas la pulvérisation jusqu'au bout, on risque d'obtenir par l'analyse des résultats faussés. Les métaux ou les alliages métalliques doivent être transformés en limaille ou en fins copeaux à l'aide d'instruments appropriés.

La substance préparée pour l'analyse (si ce n'est pas un métal ou un alliage) est divisée en trois parties : l'une sert à la recherche des cations, l'autre à celle des anions et la troisième aux essais préliminaires et comme témoin.

§ 111. Essais préliminaires

Avant de procéder à l'analyse systématique d'une substance, il est utile d'effectuer une série d'essais préliminaires sur des fractions séparées. Ces essais donnent quelques indications qui peuvent orienter l'analyste sur le choix du procédé le plus rationnel de dissolution de la substance ou sur la manière à faciliter l'exécution de l'analyse *.

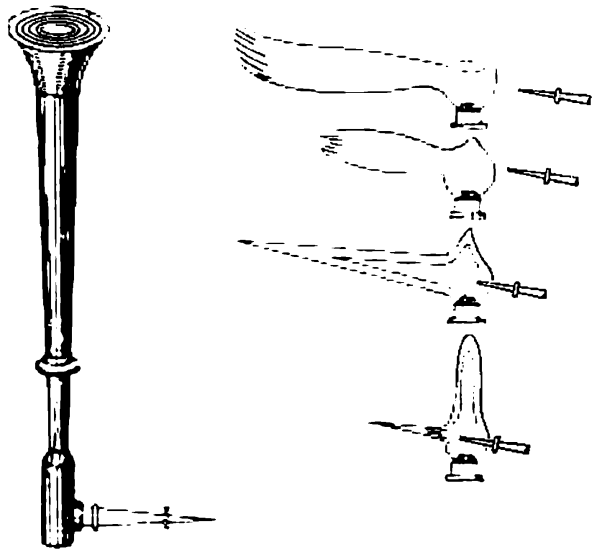


Fig. 49. Chalumeau et la façon de l'utiliser

Parmi les essais préliminaires pour la recherche des cations, nous étudierons : a) la calcination de la substance sur le charbon avec du carbonate de sodium ; b) la formation de perles ; c) la coloration de la flamme. Les essais préliminaires des anions ont été décrits précédemment (§ 109, points 1-6) et nous n'y reviendrons pas ici.

1. *Calcination sur le charbon avec du carbonate de sodium.* Dans une petite cavité creusée dans une baguette de charbon de bois, on met un peu de substance étudiée, préalablement mélangée avec deux fois son volume de Na_2CO_3 anhydre et on calcine le mélange en dirigeant vers lui la *flamme réductrice* d'un chalumeau (fig. 49).

* Si l'échantillon à analyser est une solution, on en évapore à sec une partie au bain-marie et on se sert pour les essais préliminaires de portions séparées du résidu sec obtenu.

On obtient une flamme réductrice si on met l'ouverture du chalumeau à la *partie externe* de la flamme éclairante du bec Bunsen et qu'on l'oriente obliquement vers le bas, en direction de la cavité du charbon, en soufflant légèrement. La flamme dévie alors sans cesser d'éclairer. Grâce à la présence de particules de charbon portées à l'incandescence, une telle flamme réduit les substances qu'elle touche. Par contre, si on introduit le chalumeau à l'intérieur de la flamme et qu'on souffle plus fort, on obtient une flamme oxydante non éclairante.

La calcination de la substance étudiée par la flamme réductrice sur le charbon en présence de carbonate de sodium donne lieu, en général, aux phénomènes suivants. Le sel à étudier se transforme en carbonate par double décomposition avec le carbonate de sodium :

$$PbCl_2 + Na_2CO_3 = PbCO_3 + 2NaCl$$

La plupart des carbonates, chauffés à haute température, se décomposent avec formation d'oxyde correspondant et de gaz carbonique. Ainsi, dans le cas donné :

$$PbCO_3 = PbO + CO_2$$

Mais l'oxyde obtenu est, dans la majeure partie des cas, réduit aussitôt par les particules de charbon incandescentes en métal libre :

$$PbO + C = Pb + CO$$

Le résultat est que, dans la cavité où était la substance, apparaît un grain brillant de métal fondu ou, dans le cas de métaux réfractaires, une masse spongieuse infusible. Si le métal obtenu est volatil, sa partie quelconque se volatilise et est de nouveau oxydée par l'oxygène de l'air à la sortie de la flamme. De ce fait, des enduits d'oxydes diversement colorés apparaissent sur les parties froides du charbon autour de la cavité. Ainsi, en présence de plomb, on obtient un enduit jaune de PbO ; en présence de zinc, un enduit blanc (jaune à chaud) de ZnO. Dans le cas des métaux les plus volatils tels que le zinc, le cadmium et l'arsenic, il ne se forme pas de granules métalliques, car le métal est entièrement volatilisé, ce qui conduit à la formation d'un enduit d'oxyde correspondant.

Lorsqu'on procède à ces essais, il ne faut pas oublier qu'on n'obtient de bons résultats que si on souffle régulièrement et sans discontinuer. Pour y parvenir, il faut s'entraîner à souffler en respirant simultanément par le nez.

Il arrive que les grains métalliques obtenus dans la réaction soient si fins qu'il est difficile de les distinguer. Dans ce cas, il faut détacher le culot contenu dans la cavité avec un canif et le pulvériser avec précaution dans un mortier par de légères pressions et de petits chocs prudents. Si on verse alors de l'eau sur la substance pul-

vérisée, les grains métalliques plus lourds restent au fond du mortier, alors que les particules de charbon légères sont entraînées par le courant d'eau.

Les granules métalliques obtenus dans ces essais se divisent en ductiles et en cassants. Ecrasé avec un corps solide quelconque, par exemple un pilon ou un marteau, un granule ductile s'aplatit en plaque, alors que le granule cassant peut être trituré dans un mortier d'agate.

Le *Tableau 30* donne les résultats des essais et leur interprétation.

Tableau 30

Calcination sur le charbon avec du carbonate de sodium

Phénomènes se produisant dans la cavité du charbon	Phénomènes se produisant sur les parties froides du charbon autour de la cavité	Métaux dont la présence est probable
Masse infusible *blanche* d'oxyde prenant un vif éclat par calcination	Pas d'enduit	Ca Sr Al * Mg
Masse infusible *verte* d'oxyde	» »	Cr
Masse *spongieuse grise* de métal attirant l'aimant	» »	Co Ni Fe
Masse *spongieuse rouge* de métal	» »	Cu
Granule *ductile* blanc	» »	Ag
Granule *ductile* se couvrant d'un oxyde *blanc* après éloignement de la flamme	» »	Sn
Granule *ductile* brillant	Enduit d'oxyde jaune	Pb
Granule *cassant* brillant	Enduit d'oxyde jaune-brun	Bi
» » »	Enduit d'oxyde blanc à liséré bleuâtre	Sb
Pas de granule	Enduit d'oxyde jaune à chaud, blanc à froid	Zn
» » »	Enduit d'oxyde rouge-brun	Cd
» » »	Enduit d'oxyde blanc. On observe lors de la réaction une odeur alliacée (*attention* !)	As

* L'aluminium dans l'échantillon étudié peut être identifié de la façon suivante. On mouille la masse obtenue dans la cavité du charbon avec *quelques gouttes* de solution diluée de $Co(NO_3)_2$ et on calcine de nouveau. En présence de Al, il se forme de l'aluminate de cobalt *bleu* (bleu de Thénard, § 53, point 10). Il ne faut pas prendre beaucoup de sel de cobalt, car il se formerait alors de l'oxyde de cobalt noir qui masquerait la coloration.

2. *Coloration des perles de borax.* Le mode opératoire de cet essai, ainsi que le mécanisme chimique des processus qui s'y déroulent, ont été exposés au § 54. La couleur des perles obtenues en flamme réductrice et en flamme oxydante est souvent différente. Aussi con-

Tableau 31

Coloration des perles de borax

Coloration (à froid) dans la flamme oxydante	Présence probable des métaux suivants	Coloration (à froid) dans la flamme réductrice
Bleue	Co	Peu caractérisée
Idem *	Cu	Brun-rouge
Verte	Cr	Verte
Jaune-brun ou jaune verdâtre	Fe	Vert sale
Brun-rouge	Ni	Grise avec nuance rouge ou violette
Incolore	Sn	Rouge carmin (en présence de traces de Cu) **
Incolore ou peu caractérisée	Zn, Ag, Pb, Bi, Cd, Sb	Grise

* S'il y a une grande quantité de sels de cuivre, la couleur des perles obtenues dans la flamme oxydante est verte.

** Pour faire l'essai de l'étain, on mélange au borax une très faible quantité de sel de cuivre (1 : 1 200). S'il y en a un excès, on obtient une perle rouge-brun trouble.

vient-il de chauffer les perles à la flamme oxydante (parties *1* et *2* de la flamme, fig. 50), *puis, après avoir observé la couleur des perles*, les faire passer dans la flamme réductrice (parties *3* et *4*, fig. 50) et les chauffer de nouveau. Dans les deux cas, il faut examiner la coloration apres refroidissement des perles.

Les caractéristiques des perles sont données dans le *Tableau 31*.

On sait qu'outre le borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, le sel de phosphore $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ est susceptible de former des perles colorées; mais la coloration des perles donnée par ce sel est moins caractéristique. L'emploi de $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ n'est recommandé que pour l'identification du chrome, car il ne fournit une coloration verte qu'avec ce dernier, alors que le borax donne cette coloration avec le chrome et le fer.

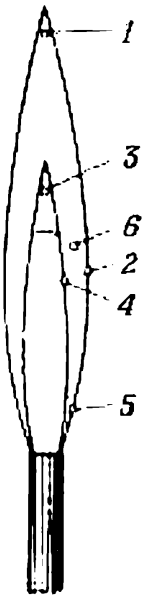


Fig. 50. Structure de la flamme d'un bec de Bunsen

3. *Coloration de la flamme du bec Bunsen.* On nettoie un fil de platine en le plongeant dans HCl et en le calcinant fortement. Puis on prend avec ce fil une parcelle de substance solide à étudier, on la porte dans la flamme et on observe la couleur qui apparaît. Pour que les constituants de l'échantillon étudié (dans le cas où il s'agit d'un mélange) se volatilisent à des moments différents selon leur volatilité différente et gênent ainsi le moins possible l'identification, on opère de la façon suivante. On met d'abord le fil dans la zone de la flamme où la

température est relativement basse, c'est-à-dire à la base de la flamme (*5*, fig. 50). Au bout d'un certain temps, on l'introduit dans la zone de la flamme où la température est la plus élevée (*6*, fig. 50). Enfin, on sort le fil de la flamme, on le mouille avec HCl pour transformer les sels peu volatils en chlorures volatils et on recommence l'expérience décrite ci-dessus.

Les différents cations donnent ainsi à la flamme leurs colorations caractéristiques (*Tableau 32*).

Tableau 32

Coloration de la flamme du bec Bunsen

Couleur de la flamme	Présence probable des métaux	Couleur de la flamme	Présence probable des métaux
Jaune (invisible à travers une solution d'indigo ou un verre bleu)	Na	**Rouge brique**	Ca
		Rouge carmin	Sr
		Vert-jaune	Ba
		Verte	Cu, Bi
		Bleue	Cu, Pb, As, Sb
Violette (paraissant pourpre à travers une solution d'indigo)	K		

Il faut avoir en vue le fait que les essais préliminaires décrits ci-dessus ne réussissent nettement que lorsqu'on essaie des substances pures. Quand, par contre, on analyse un mélange, certains métaux peuvent masquer les réactions de certains autres. On doit être très prudent dans l'interprétation des résultats des essais préliminaires; en aucun cas, il ne faut limiter l'analyse à ces essais. Il est indispensable de confirmer chaque conclusion par des réactions spécifiques des ions correspondants.

Lorsqu'on a terminé les essais préliminaires, on passe à l'analyse systématique de la substance à étudier en effectuant la recherche des cations et ensuite la recherche des anions sur les portions de substance réservées à ces fins.

Si l'échantillon étudié est une solution ne contenant pas de précipité, il faut, avant de procéder à l'identification des anions, éliminer les cations des métaux lourds. Cette opération est décrite en détail plus loin (p. 533).

Si la substance à étudier est à l'état solide ou est une solution en présence d'un précipité, la première opération de l'analyse doit être la dissolution.

§ 112. Recherche des cations

Comme on le montrera en détail par la suite, on doit commencer l'analyse par la recherche des cations, car ayant trouvé certains d'entre eux, on peut conclure à l'absence d'une série d'anions, ce qui facilite manifestement le travail. Comme l'analyse se fait principalement par voie humide, la substance à étudier doit être préalablement dissoute.

Etudions d'abord la mise en solution des substances qui n'ont pas l'aspect extérieur de métaux ou d'alliages métalliques *.

A. L'échantillon étudié est une substance solide

Dans ce cas, pour effectuer des essais séparés sur des parcelles de substance étudiée, on choisit un solvant convenable, on fait passer la substance en solution et on analyse celle-ci pour y rechercher les cations. Pour choisir le solvant, on essaie la solubilité de la substance dans l'eau (point 1). Si la substance ne se dissout pas (ou se dissout partiellement) dans l'eau, on étudie son comportement vis-à-vis de HCl, de HNO_3 et de l'eau régale (point 2). Si la substance ne se dissout pas non plus dans les acides, on fait l'analyse comme décrit au point 3.

1. *Mise en solution et analyse des substances solubles dans l'eau.* On traite dans un tube à essai une très petite quantité de la substance étudiée par quelques millilitres d'eau distillée et, si c'est nécessaire, on chauffe. Si la dissolution n'est pas complète, il faut s'assurer qu'une partie au moins de la substance est entrée en solution. A cet effet, on filtre un peu de liquide et on évapore à sec quelques gouttes de filtrat dans une capsule de porcelaine ou sur une plaque métallique. S'il se forme un dépôt, cela signifie qu'une partie de la substance est soluble.

Si la substance se dissout à fond dans l'eau, on prépare environ 20 ml de solution en n'utilisant pas plus de 0,5 à 1 g de substance. Souvent, il est plus avantageux d'employer une quantité encore plus petite de substance, car, *moins on en dépensera pour l'analyse, moins les opérations analytiques, telles que le filtrage et le lavage des précipités, la précipitation par le sulfure d'hydrogène, etc., prendront de temps.* Naturellement, il ne serait pas non plus rationnel de prendre trop peu de substance, car certains éléments qui figurent en quantités très faibles dans la substance risqueraient d'être « manqués ». Il faut se donner pour règle de ne jamais jeter une partie des précipités et des filtrats obtenus dans les séparations, autrement la quantité de substance étudiée diminuerait rapidement au cours de l'ana-

* L'analyse des métaux et des alliagse sera étudiée au § 115.

lyse et elle se trouverait être insuffisante pour l'identification de certains ions.

Si la substance est partiellement soluble dans l'eau, il convient, dans beaucoup de cas, de mettre en solution tous ses constituants solubles dans l'eau et d'analyser séparément le précipité et la solution. Naturellement, cela peut demander un peu plus de temps que si la substance est soluble à fond dans un acide et est étudiée en une seule fois. Mais l'exécution de l'analyse devient plus simple et ses résultats sont plus sûrs, puisqu'il est d'autant plus facile de commettre des erreurs que la solution analysée contient plus d'ions.

Une autre raison d'extraire de la substance les constituants solubles dans l'eau et d'analyser séparément la solution et le résidu insoluble est que cela permet parfois d'éviter des complications dues à la présence simultanée d'oxydants et de réducteurs. Ce procédé donne aussi la possibilité de se faire une idée plus juste de la composition effective du mélange à analyser. Ainsi, si le mélange étudié contient $BaCrO_4$ et KI, ces deux substances peuvent facilement être séparées dans la mesure où la première est insoluble et la seconde soluble. En analysant séparément la solution et le résidu insoluble, on parvient à avoir une idée parfaitement juste de la composition du mélange étudié. Il en serait autrement si on dissolvait tout ce mélange dans un acide. Dans ce cas, lors de la dissolution, la réaction suivante se produira :

$$2BaCrO_4 + 6KI + 16HCl = 2BaCl_2 + 2CrCl_3 + 3I_2 + 6KCl + 8H_2O$$

C'est pourquoi, si KI est en quantité suffisante, on trouvera les cations Cr^{+++} au lieu des ions CrO_4^{--} et I_2 libre en même temps que les ions I^-, c'est-à-dire que les conclusions relatives à la composition du mélange étudié seront fausses.

Avant de procéder à l'analyse systématique de la solution obtenue, il faut comme toujours examiner sa couleur et déterminer son pH.

La couleur permet de juger de la présence ou de l'absence dans la solution des ions colorés (Cu^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Fe^{+++}, Cr^{+++}, CrO_4^{--}, $Cr_2O_7^{--}$, MnO_4^-) et parfois d'obtenir une indication directe sur la présence de tel ou tel d'entre eux.

La détermination du pH de la solution donne aussi certaines indications préliminaires sur la présence de tels ou tels ions. Cette détermination se fait soit directement dans des portions séparées de solution (si la substance est hydrosoluble), soit après séparation du résidu insoluble par filtrage (si la substance est partiellement soluble dans l'eau). S'il faut dissoudre la substance dans les acides (v. point 2), on neutralise avec précaution une portion séparée de solution par une base jusqu'à apparition d'un trouble léger ne disparaissant pas par agitation et qu'on élimine par filtrage.

Une réaction alcaline de la solution indique la présence de bases libres ou de sels hydrolysables d'acides faibles et de bases fortes (par exemple Na_2CO_3, Na_2S, $Na_2B_4O_7$, CH_3COONa).

Une réaction acide de la solution peut être due à la présence d'acides libres ou de sels acides (comme $NaHSO_4$) ou, le plus souvent, de sels d'acides forts et de bases faibles (par exemple, NH_4Cl, $AlCl_3$, $CuSO_4$).

Enfin, si la réaction de la solution est neutre, il faut s'attendre à la présence de sels non hydrolysables d'acides forts et de bases fortes ou de sels hydrolysables qui, comme CH_3COONH_4, dérivent d'un acide faible et d'une base faible.

Les résultats de la détermination du pH *ne doivent être considérés que comme donnant une orientation. Il faut absolument les contrôler au cours de l'analyse et les confirmer par les réactions des ions correspondants.*

2. *Mise en solution et analyse des substances insolubles dans l'eau.* Si la substance n'est pas soluble dans l'eau, on étudie sa solubilité dans les acides. On opère comme suit.

a. On traite dans un tube à essai une parcelle de substance par de l'acide chlorhydrique dilué (2N). On observe s'il ne se dégage pas de gaz (CO_2, SO_2, H_2S, NO_2), ce dont il faut absolument tenir compte ultérieurement, lors de l'analyse des anions. Si la substance ne se dissout pas à froid, on chauffe le mélange. Si, toutefois, il n'y a pas de dissolution complète, on élimine l'acide dilué et on le remplace par de l'acide concentré.

b. Quel que soit le résultat de l'expérience précédente, on chauffe une autre parcelle de substance avec HNO_3 (densité relative 1,2).

c. Enfin, dans le cas où la substance ne se dissout ni dans l'acide chlorhydrique, ni dans l'acide nitrique, on essaie leur mélange, l'eau régale, à chaud.

La majorité des substances insolubles dans l'eau se dissolvent même sous l'action de HCl dilué. L'acide nitrique, du fait de ses propriétés oxydantes, dissout une série de substances insolubles dans HCl. Tel est le cas des sulfures des cations du IVème groupe analytique : CuS, PbS, Bi_2S_3. Certains composés du bismuth, de l'antimoine et de l'étain insolubles dans HNO_3 se dissolvent cependant dans HCl. L'eau régale, oxydant plus énergique que l'acide nitrique, dissout des substances insolubles dans HCl et HNO_3 pris séparément (par exemple HgS). On rencontre toutefois des substances qui restent insolubles même dans l'eau régale. On les fait passer en solution et on les étudie comme indiqué au point 3.

Si la substance est soluble aussi bien dans HCl que dans HNO_3, il convient, dans beaucoup de cas, d'accorder la préférence à l'acide nitrique, dans la mesure où les nitrates sont moins volatils que les chlorures. Aussi, quand on élimine l'excès d'acide par évaporation,

on risque moins de perdre des constituants de la substance qu'on analyse *.

L'évaporation est indispensable, car pour les fortes concentrations en ions H^+, on n'atteint pas la précipitation complète de certains sulfures des IVème et Vème groupes (surtout CdS). En outre, on ne peut admettre un excès d'acide nitrique ou d'eau régale parce que, lors de la précipitation des IVème et Vème groupes par le sulfure d'hydrogène, ils oxyderaient celui-ci en soufre et empêcheraient donc la précipitation des groupes en question.

En même temps, l'évaporation avec l'acide permet d'éliminer de la solution une grande partie des anions (par suite de leur volatilisation sous forme d'acides correspondants libres ou par suite de leur oxydation) dont la présence pourrait gêner l'identification des cations. On n'élimine pas par ce moyen les ions PO_4^{---}, dont la présence est nuisible parce qu'elle entraîne le dépôt des phosphates des cations du IIème groupe et du magnésium avec les cations du IIIème groupe, lors de la précipitation de ceux-ci par $(NH_4)_2S$. La marche de l'analyse des cations en présence de PO_4^{---} est étudiée au § 113 **.

Pour obtenir l'élimination la plus complète des ions NO_3^- de la solution, il faut évaporer celle-ci avec une faible quantité d'acide sulfurique jusqu'à apparition d'épaisses fumées de SO_3. Nous avons utilisé cette opération au cours de l'analyse des cations du IVème groupe (v. p. 397). Il faut toutefois se rappeler que si les ions Ba^{++}, Sr^{++} et Pb^{++} sont présents, l'acide sulfurique les précipite (l'ion Ca^{++} peut aussi être partiellement précipité) sous forme de sulfates correspondants, ce qui complique quelque peu l'analyse. C'est pourquoi, si les ions indiqués sont présents, on élimine l'acide nitrique par évaporation à sec de la solution.

Quand on procède à une évaporation, *il faut absolument éviter la calcination du résidu sec*, car, autrement, de nombreux sels sont décomposés avec formation des oxydes correspondants. Or, ces derniers deviennent souvent par calcination insolubles dans les acides. Pour éviter ceci, le mieux est de terminer l'évaporation au bain-marie.

Pour rechercher les cations dans ce cas, on prépare la solution de la façon suivante.

Après avoir choisi sur la base des essais préliminaires l'acide dont on va se servir comme solvant, on dissout environ 0,5 g de substance

---

* Ainsi, il ne faut pas évaporer les solutions chlorhydriques contenant de l'arsenic, parce que $AsCl_3$ est volatil. De même, le mercure peut être « perdu » par une évaporation effectuée sans précaution, à cause de la volatilité de $HgCl_2$.

** Les indications sur l'élimination des ions SiO_3^{--} et F^-, qui peuvent aussi gêner la recherche des cations, sont données au point 3 du présent paragraphe.

dans la *plus petite quantité possible* de cet acide. On évapore à sec * la solution *avec précaution* dans une capsule de porcelaine, on chauffe le résidu sec avec 4 ou 5 ml de HCl 2 N et on dilue avec 15 à 20 ml d'eau. S'il se forme un précipité (chlorures d'argent, de plomb et de mercure monovalent, ou sels basiques de bismuth, d'antimoine et d'étain), on le filtre et on l'étudie comme décrit p. 394 et suivantes (points 3-7). On étudie le filtrat d'après le *Tableau 26* (p. 434, points 3-10) et la description de la marche de l'analyse qui lui correspond (p. 427).

Si la substance a été dissoute dans HNO_3 ou dans l'eau régale, la possibilité de la présence dans la solution des ions Sn^{++}, Fe^{++} et Hg_2^{++} est évidemment exclue, ce dont il faut tenir compte.

3. *Mise en solution et analyse des substances insolubles dans les acides.* Les substances insolubles dans les acides sont : les halogénures d'argent ** AgCl, AgBr, AgI; les sulfates peu solubles *** $BaSO_4$, $SrSO_4$, ($CaSO_4$), $PbSO_4$; les oxydes (naturels ou formés par calcination des précipités) Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3 ainsi que SnO_2 et SiO_2. On y range aussi de nombreux silicates, la chromite $Fe(CrO_2)_2$, la fluorine CaF_2, le soufre, le charbon et quelques autres substances.

On connaît par ce qui précède les méthodes de dissolution des halogénures et des sulfates indiqués.

Ainsi, AgCl se dissout dans NH_4OH avec formation du sel complexe $[Ag(NH_3)_2]Cl$, qui se décompose quand on acidifie la solution avec HNO_3 (§ 66). On peut faire passer en solution AgI et AgBr en faisant agir sur ces halogénures une grenaille de zinc métallique et H_2SO_4 à chaud :

$$2AgI + Zn + H_2SO_4 = 2Ag\downarrow + ZnSO_4 + 2HI$$

On dissout le précipité noir d'argent métallique dans HNO_3 (densité relative 1,2) à chaud, et on identifie l'ion Ag^+ dans la solution par ses réactions spécifiques (§ 67).

On recherche les anions I^- et Br^- dans la solution obtenue comme indiqué au § 99 (point 4).

On dissout le sulfate de plomb $PbSO_4$ dans une solution à 30 % d'acétate d'ammonium, ainsi que dans un excès de bases fortes.

* Avec de l'acide sulfurique jusqu'à apparition de fumées blanches de SO_3 si on a effectué la dissolution dans HNO_3 ou dans l'eau régale et en l'absence des cations Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} et Pb^{++} qui donnent des sulfates peu solubles. Si la substance est dissoute dans HCl, on peut ne pas éliminer l'excès par évaporation, mais le neutraliser par l'ammoniaque en l'ajoutant jusqu'à réaction alcaline. Ensuite, on introduit HCl (2 N) jusqu'à réaction faiblement acide et on en ajoute encore 1/5 de son volume de solution. Naturellement, la recherche de l'ion NH_4^+ doit être faite avant l'addition de NH_4OH.

** Dans HCl concentré, le chlorure d'argent se dissout avec formation du complexe $H[AgCl_2]$, mais il reprécipite quand on dilue la solution à l'eau.

*** Le sulfate de plomb est notablement soluble dans les acides concentrés avec formation du sel acide $Pb(HSO_4)_2$.

On identifie l'ion Pb^{++} dans la solution obtenue par K_2CrO_4 (après acidification par CH_3COOH si on emploie une base pour dissoudre le sulfate de plomb). Les sulfates de baryum, de strontium et de calcium sont mis en solution par ébullition répétée avec une solution concentrée de Na_2CO_3. On les étudie comme décrit p. 188. On peut aussi les transformer en carbonates par fusion avec un mélange $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ (§ 35, point 2).

On fait également passer en solution la *silice* SiO_2 et les *silicates indécomposables par les acides* par fusion de la substance *finement pulvérisée* avec une quantité six fois plus grande de Na_2CO_3 et de K_2CO_3. Il se forme ainsi des silicates solubles de sodium et de potassium :

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$$

On traite avec précaution la masse fondue, après refroidissement, par HCl dilué. Après quoi, la solution obtenue est évaporée à sec 2 ou 3 fois avec HCl concentré pour insolubiliser l'acide silicique. Après la dernière évaporation, on chauffe le résidu avec 1 ou 2 ml de HCl concentré, on ajoute un peu d'eau, on filtre la silice qui ne s'est pas dissoute et on effectue la recherche des cations dans la solution par le procédé habituel.

Bien entendu, on ne peut identifier les cations K^+ et Na^+ par cette méthode de décomposition des silicates, puisque nous les avons nous-mêmes introduits. Aussi, dans les cas où l'on veut rechercher K^+ et Na^+, on recourt à la décomposition des silicates par action d'un mélange des acides fluorhydrique (HF) et sulfurique. On effectue la réaction dans un creuset de platine où l'on met un peu de substance étudiée finement pulvérisée qu'on traite par 2 ou 3 ml d'acide fluorhydrique pur et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On évapore à sec le liquide sur une petite flamme (*tirage* !) avec précaution et en évitant la calcination. On reprend le résidu sec par une petite quantité de HF et on évapore encore une fois. Il se forme alors du fluorure de silicium SiF_4 gazeux. Après 2 ou 3 évaporations avec HF, le silicate est entièrement décomposé et l'acide silicique est éliminé de l'échantillon étudié. Après avoir dissous dans HCl le résidu de la dernière évaporation, on recherche les cations dans la solution obtenue.

On peut mettre en solution les *oxydes insolubles d'aluminium* et *de fer* Al_2O_3 et Fe_2O_3 par fusion avec $KHSO_4$. On obtient alors les sulfates correspondants :

$$Al_2O_3 + 6KHSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

La fusion s'effectue pratiquement comme suit. On mélange soigneusement une petite quantité de substance finement pulvérisée avec 12 fois sa quantité de $KHSO_4$. On met le mélange dans un creu-

set et, en élevant progressivement la température, on poursuit le chauffage jusqu'à ce que le mélange cesse de se boursoufler et se transforme en une masse liquide homogène. Puis, après avoir laissé la masse fondue refroidir, on la traite à chaud par une petite quantité d'eau et on recherche les cations dans la solution obtenue *.

On peut faire passer en solution l'*oxyde de chrome* Cr_2O_3 et la *chromite* $Fe(CrO_2)_2$ par fusion avec 6 fois sa quantité d'un mélange de Na_2CO_3 (2 parties) et de $NaNO_3$ ou de KNO_3 (1 partie). Le chrome trivalent s'oxyde en chrome hexavalent :

$$Cr_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3KNO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2CO_2\uparrow$$

Le chromate formé peut être extrait de la masse fondue par l'eau et identifié par les réactions de l'ion CrO_4^{--} (§ 54). Par ce traitement, le fer de la chromite reste dans le précipité sous forme d'une variété de Fe_2O_3 soluble dans les acides.

On peut mettre en solution le *dioxyde d'étain* SnO_2 ainsi que l'*acide métaantimonique* $HSbO_3$ par fusion avec 6 fois sa quantité d'un mélange de carbonate de sodium et de soufre (1 :1). Il se forme par fusion des thiosels solubles dans l'eau :

$$2SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 9S = 2Na_2SnS_3 + 2CO_2 + 3SO_2$$

Il faut opérer la fusion sur une petite flamme (*tirage*!) en couvrant le creuset avec un couvercle et en continuant le chauffage jusqu'à ce que l'excès de soufre soit sublimé et brûlé. On traite la masse fondue, après refroidissement, par l'eau chaude et, après avoir filtré le résidu non dissous, on recherche dans le filtrat l'antimoine et l'étain (en commençant par désagréger les thiosels) d'après le *Tableau 26* (v. p. 434).

Il convient de noter aussi que les acides métastannique et métaantimonique fraîchement précipités, obtenus par exemple par dissolution des alliages dans HNO_3, sont notablement solubles dans HCl concentré chaud. On peut utiliser ce fait pour rechercher l'étain et l'antimoine dans les alliages.

On identifie les *fluorures insolubles*, CaF_2 par exemple, par la réaction de formation de SiF_4 (§ 94, point 4). On décompose les fluorures insolubles en les chauffant avec H_2SO_4 concentré dans un creuset de platine. On continue le chauffage jusqu'à ce que H_2SO_4 soit évaporé presque à sec (*tirage*!). HF libre, qui se volatilise à chaud, est ainsi chassé du fluorure et le résidu contient le sulfate correspondant ($CaSO_4$ par exemple) qu'on fait passer en solution et qu'on étudie par les méthodes habituelles.

---

* Il faut se rappeler que les oxydes amphotères Al_2O_3 et Cr_2O_3 peuvent également passer en solution par fusion avec Na_2CO_3. Ils se transforment alors en aluminate et en chromite. Il est plus commode de fondre Cr_2O_3 avec Na_2CO_3 et $NaNO_3$ comme décrit ci-après.

On met en évidence le *carbone* par sa couleur noire et sa combustion lorsqu'on le fond avec un mélange $Na_2CO_3+NaNO_3$; il se forme alors CO_2 qui trouble une goutte d'eau de chaux.

On décèle le *soufre* par sa flamme bleue lors de combustion et par le dégagement de SO_2 (*odeur*). On peut aussi l'identifier par sa propriété de se sublimer si on chauffe l'échantillon étudié dans un tube étroit scellé à un bout *.

B. L'échantillon étudié est une solution contenant un précipité

Dans ce cas, après avoir séparé le précipité, on essaie sa solubilité dans les acides. Tous les constituants de l'échantillon qui passent en solution par action des acides sont réunis (après élimination de l'excès d'acide par évaporation et addition d'eau) au reste de la solution qu'on analyse de la manière habituelle pour y rechercher les cations **. Le précipité insoluble est décomposé et étudié comme décrit ci-dessus (p. 523).

§ 113. Recherche des cations en présence de l'anion PO_4^{---}

Il a déjà été noté que la présence dans la solution d'ions correspondant à l'acide phosphorique gêne la séparation des cations du IIIème groupe de ceux du Ier et du IIème groupe. La raison en est que les phosphates des cations du IIème groupe et le phosphate de magnésium insolubles dans l'eau se dissolvent dans les acides et doivent précipiter lorsque la réaction acide de la solution étudiée se modifie pour devenir neutre ou alcaline. Or, c'est précisément ce qu'on observe quand on précipite les cations du IIIème groupe par le sulfure d'ammonium, ce qui s'effectue en milieu alcalin (§ 52). Il est donc clair qu'en présence de phosphates, il devient impossible de séparer les cations du IIIème groupe de ceux du IIème groupe par $(NH_4)_2S$. Les cations du IIème groupe ainsi que le cation Mg^{++} peuvent précipiter à fond ou partiellement (selon la quantité de PO_4^{---}). Aussi, pour obtenir la séparation, faut-il éliminer les ions phosphate.

L'élimination des ions phosphate peut s'effectuer par différentes méthodes, par exemple en précipitant l'anion PO_4^{---} par les solutions de $SnCl_4$ ou de ZrO_2Cl_2 en milieu chlorhydrique, ou par les ions Bi^{+++} en milieu nitrique ou bien par les ions Fe^{+++} en pré-

---

* Il faut tenir compte qu'il peut se former du soufre quand on traite la substance par les acides par suite de la décomposition des thiosulfates ou de l'oxydation des sulfures.

** Au lieu de cela, on peut, conformément à ce qui a été dit au point 1 (p. 519), ne pas réunir les solutions indiquées, mais les analyser séparément. Si l'échantillon étudié est une solution sans précipité, on y recherche les cations d'après le *Tableau 26* (p. 434).

sence de tampon acétique. On n'étudiera en détail dans ce livre que la dernière méthode. Elle est fondée sur le fait qu'en présence de mélange tampon $CH_3COOH + CH_3COONH_4$, qui confère à la solution un pH $\approx$ 5, l'ion PO_4^{---} peut être entièrement précipité à l'état de $FePO_4$. A ce pH, les ions Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Mg^{++}, Zn^{++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Co^{++} et Fe^{++} restent en solution. Par contre, les phosphates d'aluminium et de chrome peuvent précipiter avec $FePO_4$. Un excès d'ions Fe^{+++} gêne la précipitation complète, puisqu'il dissout le précipité de $FePO_4$ par formation d'un complexe. Pour se débarrasser des ions Fe^{+++} et pouvoir éliminer entièrement PO_4^{---}, on fait bouillir la solution. Les ions Fe^{+++} introduits en excès précipitent alors sous forme d'acétate basique $CH_3COO(OH)_2Fe$. Avec celui-ci, peuvent également précipiter les acétates basiques d'aluminium et de chrome (si les ions de ces éléments existent encore dans la solution).

On étudie le précipité de phosphates et d'acétates basiques obtenus lors de dépôt de PO_4^{---} pour y rechercher Al^{+++} et Cr^{+++} et on analyse la solution pour y mettre en évidence les cations des Ier, IIème et IIIème groupes.

Si on étudie la solution qui peut contenir les cations des cinq groupes analytiques et les ions phosphate, on effectue la séparation

Tableau 33

Schéma de l'analyse d'un mélange de cations des Ier, IIème et IIIème groupes en présence de PO_4^{---}

1. Elimination de H_2S par ébullition, oxydation de Fe^{++} en Fe^{+++} par H_2O_2. Essais préliminaires: identification des ions PO_4^{---}, Fe^{+++} et NH_4^+ (dans des portions séparées de la liqueur primitive).
2. Elimination de PO_4^{---} par action de $FeCl_3$ (après neutralisation de la solution par NH_4OH et addition de CH_3COONH_4 à la solution faiblement acide (jusqu'à pH $\approx$ 5). Précipitation des ions Fe^{+++} en excès sous forme de $CH_3COO(OH)_2Fe$ par ébullition.

Précipité: $FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$ et acétates basiques de fer, d'aluminium et de chrome

3. Dissolution du précipité dans H_2SO_4. Séparation de Fe^{+++} de Al^{+++} et de Cr^{+++} par action d'un excès de NaOH et de H_2O_2

Précipité: $FePO_4$, $Fe(OH)_3$. N'est pas à étudier

Solution: AlO_2^-, CrO_4^{--} (NaOH) Identification des ions CrO_4^{--} et Al^{+++}

Solution: les autres cations du IIIème groupe et les cations des Ier et IIème groupes

4. Etude de la solution pour y rechercher les cations des Ier, IIème et IIIème groupes (v. *Tableau 18*, pp. 328-329

et l'analyse des cations des IVème et Vème groupes par les procédés ordinaires (p. 434). La solution obtenue après leur séparation et qui contient les cations des Ier, IIème et IIIème groupes est étudiée comme indiqué ci-dessous. Le schéma de l'analyse est représenté par le *Tableau 33*.

ANALYSE DES CATIONS DES Ier, IIème ET IIIème GROUPES EN PRÉSENCE DE PO_4^{---}

1. *Essais préliminaires et oxydation de* Fe^{++}. Evaporer la solution obtenue après séparation des cations des IVème et Vème groupes par le sulfure d'hydrogène pour éliminer celui-ci. Réduire ainsi le volume de la solution à 15-20 ml, filtrer le soufre précipité et chauffer pendant quelques minutes avec 1 ou 2 ml de solution de H_2O_2 pour oxyder Fe^{++} en Fe^{+++}. Sur des portions séparées de la solution obtenue, identifier :

a) *l'ion* PO_4^{---} par action du réactif molybdique* ou par la réaction à la touche avec $(NH_4)_2MoO_4$ et la benzidine en présence d'acide tartrique (§ 92, point 5) ;

b) *l'ion* Fe^{+++} par $K_4[Fe(CN)_6]$ en présence de HCl **;

c) *l'ion* NH_4^+ par ses réactions habituelles.

Si l'ion PO_4^{---} est recherché, conduire l'analyse comme indiqué au point 2. En son absence, analyser la solution comme indiqué au § 60.

2. *Séparation de* PO_4^{---}. Ajouter goutte à goutte NH_4OH à toute la solution jusqu'à apparition d'un trouble de phosphates et d'hydroxydes ne disparaissant pas par agitation ou jusqu'à réaction alcaline au tournesol s'il n'apparaît pas de trouble ***. Ensuite, introduire goutte à goutte une solution de HCl (2 N) jusqu'à dissolution du précipité ou jusqu'à réaction acide au tournesol (*éviter un excès de* HCl !).

---

* Pour effectuer la réaction avec le réactif molybdique, faire bouillir 0,5 à 1 ml de solution étudiée avec 1 ou 2 ml de HNO_3 (densité relative 1,2) et ajouter goutte à goutte la solution obtenue à 4 ou 5 fois son volume de réactif chauffé à 40-50°. S'il ne se forme pas de précipité, laisser reposer la solution. Il est utile d'ajouter une petite quantité de NH_4NO_3 cristallisé.

** On effectue les réactions correspondant à b) et c) dans le cas où la question de la présence des ions fer et ammonium n'a pas été résolue avant la précipitation des cations des IVème et Vème groupes par l'hydrogène sulfuré (v. p. 427, point 1, c).

*** S'il ne se produit pas de précipité ou de trouble quand on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à *réaction alcaline*, on peut conclure à l'absence de cations du IIème groupe et de Mg^{++}. Il ne peut pas non plus y avoir de cations du IIIème groupe, sauf les ions Zn^{++}, Co^{++} et Ni^{++} dont les phosphates se dissolvent bien dans NH_4OH et peuvent ne pas précipiter.

Additionner la solution faiblement acide obtenue d'une solution * à 30 % de CH_3COONH_4 et vérifier le pH de la solution.

Porter le pH à ~5 en ajoutant HCl ou CH_3COONH_4. Si les ions Fe^{+++} sont en excès dans la solution (par rapport à la quantité nécessaire pour précipiter tous les ions PO_4^{---} présents), la solution se colore en brun-rouge. Si cela ne se produit pas, ajouter goutte à goutte une solution de $FeCl_3$ jusqu'à ce que la coloration indiquée apparaisse. Diluer ensuite avec de l'eau la solution contenant le précipité et faire bouillir 2 à 3 minutes pour précipiter l'excès d'ions Fe^{+++}. Sans tiédir le liquide **, filtrer rapidement le précipité et le laver.

Etudier le précipité lavé de phosphates et d'acétates basiques (d'aluminium, de chrome et de fer) comme indiqué au point 3 et le filtrat comme indiqué au point 4.

3. *Identification des ions* Al^{+++} *et* Cr^{+++}. Dissoudre le précipité sur le filtre avec une solution 2 N de H_2SO_4 à chaud. Ajouter à la solution une solution de NaOH concentrée (à 25 %) jusqu'à réaction alcaline. Verser encore environ $^1/_4$ de son volume de solution de soude et quelques millilitres de solution à 3 % de H_2O_2 et faire bouillir la liqueur quelques minutes. Cr^{+++} est oxydé en ions CrO_4^{--} qui passent en solution avec les ions AlO_2^- et l'excès de NaOH, alors que le fer précipite sous forme de $FePO_4$ et de $Fe(OH)_3$.

L'ion Fe^{+++} étant identifié, on sépare le précipité par filtration et l'abandonne.

Rechercher CrO_4^{--} et Al^{+++} dans des portions séparées du filtrat, comme indiqué pp. 326-327, points 8-10.

4. *Recherche des cations des Ier, IIème et IIIème groupes.* Le filtrat obtenu au point 2 peut contenir les autres cations du IIIème groupe avec les cations des Ier et IIème groupes.

L'ion PO_4^{---} étant éliminé, on analyse ce filtrat par la méthode habituelle (p. 320).

Autres méthodes d'élimination de l'ion phosphate. I. L'élimination de PO_4^{---} par action de $SnCl_4$ est fondée sur la formation d'un composé d'adsorption du phosphate et de l'acide stannique obtenu par hydrolyse de $SnCl_4$ à un pH

* Quand on ajoute un excès de CH_3COONH_4 à une solution contenant HCl libre, il se forme une quantité équivalente de CH_3COOH. Il apparaît ainsi dans la solution un tampon acétique nécessaire pour réaliser la réaction d'élimination des ions PO_4^{---}. Il faut éviter un excès de HCl, car sa présence rend la précipitation de PO_4^{---} incomplète.

** Il ne faut pas tiédir la solution parce qu'au fur et à mesure du refroidissement l'équilibre de l'hydrolyse de l'acétate de fer (III) :

$$Fe^{+++} + 3CH_3COO^- + 2H_2O \rightleftarrows CH_3COO(OH)_2Fe\downarrow + 2CH_3COOH$$

se déplace à gauche, c'est-à-dire dans le sens de la formation des ions Fe^{+++}. L'apparition de ces derniers dans la solution rend la précipitation des ions PO_4^{---} incomplète.

déterminé. On prépare le réactif en agitant 1 g de $SnCl_4 \cdot 3H_2O$ avec 1 ml d'eau à la température ambiante.

Avec cette méthode, on procède à l'élimination des ions PO_4^{---} comme suit. On ajoute à la solution étudiée (exempte de H_2S) 8 à 10 gouttes de solution de $(NH_4)_2HPO_4$ pour augmenter la concentration des ions * PO_4^{---}. On verse goutte à goutte une solution d'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité formé se dissolve lentement dans la liqueur. On met ensuite 2 gouttes d'une solution 12 N de HCl et on complète la solution obtenue à 10 ml. Ayant obtenu une acidité voulue dans la solution, on chauffe celle-ci à l'ébullition et on ajoute une par une, en agitant, 10 à 12 gouttes de réactif stannique. $SnCl_4$ est hydrolysé et donne un précipité d'acide stannique qui adsorbe les ions phosphate contenus dans la solution.

Après avoir filtré le précipité, on essaie une portion de filtrat par le réactif molybdique pour vérifier si la précipitation des ions PO_4^{---} est complète. S'il y a encore des ions PO_4^{---} dans la solution, on recommence la précipitation en ajoutant encore du réactif. Après précipitation totale, on sépare le précipité et on le jette. On débarrasse le filtrat de l'excès des ions Sn^{++++} introduits en les précipitant sous forme de SnS_2 par l'hydrogène sulfuré. Dans ce cas, il faut amener l'acidité de la solution à la valeur convenable (p. 427, point 4). Après avoir obtenu une précipitation complète, on élimine le précipité de SnS_2 et on le jette. On débarrasse le filtrat de H_2S, on le concentre par évaporation et on y recherche les cations des Ier, IIème et IIIème groupes d'après le *Tableau 18* (pp. 328-329) et le *Tableau 19* (pp. 332-333).

II. La séparation de PO_4^{---} sous forme de $BiPO_4$ est fondée sur le fait que le phosphate de bismuth est pratiquement insoluble dans HNO_3 dilué (0,5 N). Mais il se dissout beaucoup mieux dans l'acide chlorhydrique ; ainsi la solution ne doit-elle pas contenir d'ions Cl^-. L'élimination de ceux-ci peut être obtenue par deux évaporations successives presque à sec de la solution avec HNO_3.

On sépare PO_4^{---} de la façon suivante. On met la solution étudiée dans un creuset (ou une capsule) et on l'évapore jusqu'à faible volume. On ajoute 0,5 à 1 ml de HNO_3 (6 N) et on évapore la solution *presque à sec* (*ne pas calciner*). On rajoute quelques gouttes de HNO_3 et on recommence l'évaporation. On verse quelques millilitres d'eau, on transfère le contenu du creuset dans un becher et on complète avec de l'eau à 10 ml. On neutralise la solution par l'ammoniaque jusqu'à virage du tournesol, puis on ajoute HNO_3 goutte à goutte jusqu'à ce que la dernière goutte rende la solution acide. On introduit une quantité d'acide calculée pour que sa concentration dans la solution devienne environ 0,5 N **. On dilue la solution à 15 ml, on chauffe et on précipite l'ion PO_4^{---}, en ajoutant une solution 0,1 M de $Bi(NO_3)_3$ par portion de 5 gouttes jusqu'à précipitation complète. On introduit un léger excès de nitrate de bismuth, on chauffe quelques minutes le contenu du becher (pour mieux coaguler le précipité), on filtre et on vérifie que la précipitation est complète. Si c'est le cas, on fait passer le filtrat dans un autre becher et on le débarrasse de l'excès d'ions Bi^{+++} en les précipitant par H_2S. Après précipitation totale, on sépare le précipité de Bi_2S_3 par filtration et on l'abandonne. On débarrasse le filtrat de H_2S, on le concentre par évaporation à volume de 5 ml et on y recherche les cations des Ier, IIème et IIIème groupes d'après le *Tableau 18* (pp. 328-329) et le *Tableau 19* (pp. 332-333).

III. La séparation de PO_4^{---} par précipitation par une solution de $Zr(NO_3)_4$ est fondée sur le fait que le phosphate de zirconium $Zr(HPO_4)_2$ est pratiquement insoluble dans une solution 0,3 N de HCl et que l'excès d'ions Zr^{++++} introduits peut être éliminé par l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline au tournesol.

---

* Si la concentration des ions PO_4^{---} est faible, le précipité formé est difficilement séparé de la solution par filtrage.

** Pour le calcul, on part de la normalité de HNO_3 et on tient compte de ce que lors de la précipitation le volume total de la solution est égal à 15 ml.

On précipite l'ion PO_4^{---} comme suit. La solution obtenue après séparation des IVème et Vème groupes est débarrassée de H_2S par ébullition. On lui ajoute un peu de NH_4Cl cristallisé. On y verse goutte à goutte, en agitant soigneusement avec une baguette de verre, 2 à 3 ml de solution * de $Zr(NO_3)_4$ et une solution d'ammoniaque.

On chauffe le contenu du tube à essai environ 5 minutes au bain-marie et on acidifie la solution avec une solution 2 N de HCl. On ajoute celle-ci goutte à goutte jusqu'à réaction acide au tournesol. Après quoi, on introduit un excès d'acide, à savoir 1 ml de HCl par 10 ml de solution. On chauffe de nouveau le contenu du tube à essai au bain-marie pour dissoudre les hydroxydes des cations du IIIème groupe. Il reste dans le précipité $Zr(HPO_4)_2$ et l'acide métazirconique H_2ZrO_3. Celui-ci se forme quand on chauffe l'hydroxyde de zirconium (précipité par attaque de l'ammoniaque). H_2ZrO_3 est une substance pratiquement insoluble dans HCl dilué.

On filtre et on jette le précipité séparé. On évapore à sec un peu de filtrat avec HNO_3, on reprend le résidu sec par 1 ou 2 ml de HNO_3 et on recherche PO_4^{---} par le réactif molybdique à chaud. Si la précipitation de PO_4^{---} est incomplète, on ajoute encore à la solution une certaine quantité de solution de $Zr(NO_3)_4$ et on recommence les opérations décrites.

Après avoir obtenu une précipitation totale et séparé le précipité de la solution, on l'analyse pour y rechercher les cations des Ier, IIème et IIIème groupes.

La précipitation de Zr^{++++} à l'état de H_2ZrO_3 est incomplète et une faible quantité de cet ion se retrouve dans la solution. Lors de l'élimination ultérieure des cations du IIIème groupe par $(NH_4)_2S$ en milieu ammoniacal, le zirconium précipite complètement. Lors de la séparation du IIIème groupe en sous-groupes, il se trouve dans le précipité avec les hydroxydes ferrique, d'aluminium et de chrome (III). Par le traitement du précipité avec un excès de NaOH et H_2O_2, une très faible partie du zirconium peut passer en solution avec les ions CrO_4^{--} et AlO_2^{-}. Il ne faut tenir compte de la présence du zirconium que pour l'identification de l'ion Al^{+++} car, après l'acidification de la solution et l'attaque sur elle de l'ammoniaque et de $Al(OH)_3$, l'hydroxyde de zirconium qui ressemble à ce dernier précipite avec $Al(OH)_3$.

Pour éviter les erreurs, avant de faire agir l'ammoniaque sur la solution acidifiée, il faut amener l'acidité à la même valeur que pour la précipitation de l'ion PO_4^{---} (c'est-à-dire que l'excès de solution 2 N d'acide doit être équivalent à 1 ml pour 10 ml de solution étudiée). Après quoi, on ajoute 5 à 6 gouttes de solution de Na_2HPO_4 et on chafffe 3 à 5 minutes. S'il se forme un précipité de $Zr(HPO_4)_2$, on le sépare et on le jette. On précipite Al^{+++} dans le filtrat en ajoutant de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline.

Outre les réactions décrites ci-dessus, on emploie des procédés de séparation de PO_4^{---} à l'état de phosphates de plomb et de titane.

IV. La méthode chromatographique de séparation des ions PO_4^{---} et d'autres anions gênants est fondée sur l'adsorption de tous les cations présents dans la solution quand on fait passer celle-ci sur une colonne de résine H-cationique quelconque. Tous les anions (y compris l'ion PO_4^{---}) restent alors dans la solution à l'état d'acides libres. Après avoir lavé la colonne à l'eau, on procède à l'élution des ions adsorbés au moyen d'une solution de HCl et, après un nouveau lavage, on recherche les cations dans la solution de chlorures obtenue et dans les eaux de lavage. On trouvera ci-après la description de cette méthode (mode opératoire de I. Lakomkine).

a. *Préparation de la résine cationique pour la séparation.* On effectue l'expérience dans une burette ordinaire à robinet de verre à 25 ml de capacité (fig. 51). Dans la partie étroite de la burette (avant le robinet) on met un peu de laine

* 1 ml de cette solution doit contenir 50 mg de nitrate de zirconium.

de verre et on verse par-dessus 10 g de résine échangeuse cationique qu'on a conservée dans l'eau pendant 24 heures. On emploie comme résine cationique une résine échangeuse d'ions de la marque SBS. On recouvre la partie supérieure de la résine cationique par une laine de verre.

Avant de procéder à l'expérience, il faut préparer la résine cationique. La préparation consiste à faire passer à travers la couche de résine 15 à 20 ml de solution 6 N de HCl pour chasser tous les cations qui peuvent s'y trouver et qui sont alors remplacés par des ions H^+. La solution d'acide ne doit pas s'écouler de la burette à une vitesse supérieure à 1 ou 2 gouttes par seconde. Quand il reste pas plus de 1 ml de solution acide au-dessus de la couche de résine, on lave celle-ci à l'eau jusqu'à ce qu'une goutte d'eau de lavage cesse de colorer en rose un papier imprégné d'hélianthine (c'est-à-dire jusqu'à ce que les eaux de lavage aient un pH $\approx$ 4).

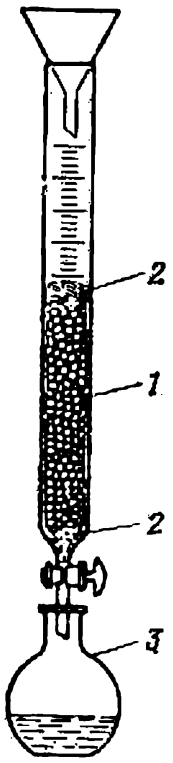


Fig. 51. Appareil pour l'analyse chromatographique des ions PO_4^{---}: *1* — résine; *2* — laine de verre; *3* — fiole

b. *Adsorption des cations et leur séparation de* PO_4^{---} *et des autres anions.* On détermine le pH de la solution étudiée. Sa valeur ne doit pas être inférieure à 1,5-2. Les solutions plus acides sont préalablement évaporées presque à sec *avec précaution* (*ne pas calciner*) et neutralisées par l'ammoniaque jusqu'à apparition d'un trouble; celui-ci est dissous dans 1 ou 2 gouttes de solution 6 N de HCl, puis la solution est diluée à 10 ml. On fait passer cette solution à une vitesse de 1 ou 2 gouttes par seconde à travers la couche de résine cationique. Les cations qui se trouvent dans la solution sont ainsi adsorbés et chassent de la résine une quantité équivalente d'ions H^+. Pour débarrasser la colonne de la solution qui l'imprègne et qui contient H_3PO_4 et d'autres acides, on la lave de nouveau soigneusement (jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage atteigne $\sim$4).

c. *Élution des cations adsorbés et régénération de la résine cationique.* Après lavage, on fait passer à la même vitesse à travers la colonne de résine cationique (en mettant sous la burette un nouveau erlenmeyer ou un becher) 15 à 20 ml d'une solution 6 N d'acide chlorhydrique. On lave ensuite la colonne à l'eau pour faire disparaître les cations élués, en recueillant l'eau de lavage dans le même récipient. Quand le volume du liquide contenu dans celui-ci atteint 40 à 50 ml, on transvase la liqueur dans une capsule de porcelaine et on évapore à sec au bain-marie. On reprend le résidu sec par 1 ou 2 gouttes de solution 6 N de HCl, on dilue avec de l'eau jusqu'à volume initial et on recherche les cations comme d'habitude. La résine cationique peut être utilisée pour de nouvelles séparations.

La description ci-dessus montre que la séparation des cations par la méthode chromatographique est en pratique assez compliquée du fait qu'il faut laver trois fois la colonne et évaporer à sec la solution.

§ 114. Recherche des anions

Il n'est rationnel de procéder à la recherche des anions qu'après avoir identifié les cations. L'avantage de cette méthode provient des raisons suivantes.

1. La question de la présence ou de l'absence de certains anions se résout au cours de la recherche des cations. Par exemple, on iden-

tifie les ions phosphate avant la précipitation des cations du IIIème groupe par le sulfure d'ammonium (§ 113). En l'absence d'arsenic dans la solution, il ne peut y avoir d'anions AsO_3^{---} et AsO_4^{---}. De même, si on n'a pas recherché de chrome dans la solution, on peut affirmer qu'elle ne contient pas d'anions CrO_4^{--} et $Cr_2O_7^{-}$, puisque ces anions sont réduits par l'hydrogène sulfuré en ions Cr^{+++} au cours de l'analyse des cations et se trouvent par conséquent avec les cations du IIIème groupe.

Enfin, la présence des anions S^{--}, SO_3^{--}, $S_2O_3^{--}$, CO_3^{--} et NO_2^{-} est généralement établie pendant la recherche des cations par dégagement des gaz H_2S, SO_2, CO_2 et NO_2 lors de l'acidification de la solution.

2. On peut tirer de la solubilité des sels des métaux identifiés dans l'échantillon étudié beaucoup de conclusions précieuses sur l'absence de tel ou tel anion. Supposons qu'on a trouvé dans la substance analysée des cations qui peuvent former des sels peu solubles avec les anions S^{--}, CO_3^{--}, PO_4^{---}, etc. Si la substance étudiée est soluble dans l'eau, ces anions ne peuvent exister. Si on a recherché les ions Ba^{++}, Sr^{++} ou Pb^{++} et que la substance se dissolve dans HCl ou HNO_3 dilué, l'ion SO_4^{--} y est absent. De la présence de l'ion Ag^{+} dans la solution étudiée (si elle ne contient pas de précipité), on peut conclure à l'absence d'anions du IIème groupe. Si, de plus, cette solution ne présente pas de réaction acide, elle ne peut non plus renfermer d'anions du Ier groupe, sauf les ions SO_4^{--} et F^{-}, car les sels d'argent qu'ils forment sont peu solubles dans l'eau (à l'exclusion du sulfate et du fluorure d'argent).

Après avoir ainsi conclu à l'absence de certains anions dans la solution étudiée, on passe à la recherche de ceux dont la présence est possible.

A ces fins, il faut soit amener la solution existante à l'état convenable, soit préparer une solution si l'échantillon étudié est une substance solide. La solution utilisée pour la recherche des anions ne doit pas contenir de cations des groupes II-V, ni l'ion Mg^{++}. Beaucoup de ces cations sont colorés, possèdent des propriétés oxydo-réductrices ou donnent des précipités avec de nombreux anions. Tout cela gêne l'identification des anions.

On élimine les cations des groupes II-V et l'ion Mg^{++} en faisant bouillir l'échantillon étudié avec une solution de Na_2CO_3. Les anions contenus dans l'échantillon restent alors en solution (ou passent en solution s'il s'agit d'une substance solide) sous forme de sels de sodium correspondants, alors que les cations des groupes II-V et Mg^{++} précipitent (ou restent dans le précipité) à l'état de carbonates neutres ou basiques ou (pour certains) à l'état d'hydroxydes :

$$BaSO_3 + Na_2CO_3 = BaCO_3\downarrow + Na_2SO_3$$

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = (CuOH)_2CO_3\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$$

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 6NaCl + 3CO_2\uparrow$$

La solution ainsi préparée, appelée liqueur des anions, sert à l'identification des anions.

Certaines substances se décomposent difficilement par ébullition avec le carbonate de sodium. Tels sont, par exemple, certains phosphates, fluorures et sulfures, ainsi que les halogénures d'argent. C'est pourquoi, si on n'a pas trouvé les anions en question dans la liqueur des anions, on les cherche dans le précipité obtenu lors de l'action de Na_2CO_3 ou, dans certains cas, dans des portions séparées de la substance solide étudiée.

Naturellement, si la substance étudiée ne contient que les cations K^+, Na^+ ou NH_4^+, l'opération servant à obtenir la liqueur des anions perd sa raison d'être. Dans ce cas, on dissout simplement environ 0,5 g de substance dans 15 à 20 ml d'eau distillée et on identifie les anions sur des portions séparées de la solution obtenue comme décrit p. 504 et suivantes.

Si les cations des groupes II-V et Mg^{++} sont présents et qu'il devienne nécessaire de préparer une liqueur des anions, *l'ion* CO_3^{--} *doit être recherché par un essai préliminaire sur une portion séparée de la substance étudiée.*

Pour obtenir la liqueur des anions, on opère de la façon suivante.

a. Dans les cas où la substance étudiée est solide, on mélange environ 0,5 g de cette substance finement pulvérisée avec 2 ou 3 g de carbonate de sodium anhydre pur (Na_2CO_3) dans un petit becher (ou dans une petite capsule), on ajoute environ 15 à 20 ml d'eau distillée et on chauffe en agitant avec une baguette de verre. On porte la liqueur à l'ébullition et on fait bouillir doucement environ 5 minutes, en ajoutant de l'eau pour compenser l'évaporation. On filtre afin de séparer le précipité formé et on le conserve pour y rechercher certains anions qui n'ont pas passé en solution (voir ci-dessous).

b. Si la substance est une solution (ou une solution contenant un précipité), on en neutralise 15 à 20 ml par une solution de Na_2CO_3. On ajoute encore 2 à 3 g de carbonate de sodium anhydre et on opère comme indiqué ci-avant (point a).

c. Dans les cas où on met la substance en solution (pour y rechercher les cations) par fusion avec un mélange $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ (§ 112, point 3), on identifie les anions dans la solution obtenue en traitant par l'eau la masse fondue.

Avant de procéder à la recherche des anions dans la liqueur des anions ainsi obtenue, il faut la neutraliser par l'acide acétique pour éliminer l'excès de carbonate de sodium. Pour qu'on puisse identifier aussi l'ion CH_3COO^-, on neutralise une partie de la liqueur des anions par l'acide nitrique ou par l'acide sulfurique.

Il faut effectuer la neutralisation avec beaucoup de précaution en agitant bien la liqueur après addition de chaque portion d'acide

et *en évitant d'en mettre un excès*, car, autrement, certains anions pourraient être perdus (par exemple S^{--}, NO_2^-). En outre, il ne faut pas oublier que certains cations précipitent incomplètement par ébullition avec Na_2CO_3. C'est ainsi que les cations formant des hydroxydes amphotères peuvent passer partiellement dans la liqueur des anions sous forme d'anions correspondants (AlO_2^- par exemple). L'ion cuivre donne un complexe et reste partiellement dans la solution en lui conférant une teinte bleuâtre, etc. Si la neutralisation de la liqueur est effectuée avec précision, tous les composés indiqués se décomposent et les cations correspondants passent dans le précipité :

$$NaAlO_2 + CH_3COOH + H_2O = Al(OH)_3\downarrow + CH_3COONa$$

De même, l'ion cuivre précipite à l'état de carbonate basique * $(CuOH)_2CO_3$.

Par contre, si la neutralisation n'est pas effectuée avec précision, les précipités formés se redissolvent partiellement ou entièrement dans l'acide et le but de l'opération n'est pas atteint. S'il se forme un précipité lors de la neutralisation de la liqueur des anions, on le sépare par filtrage et on le jette, et on recherche les anions dans le filtrat par les méthodes habituelles (p. 505 et suivantes).

Comme on l'a déjà indiqué, certains anions, à savoir PO_4^{---}, F^-, S^{--}, Br^- et I^-, peuvent ne pas passer en solution par action de Na_2CO_3 et rester dans le précipité. C'est pourquoi, si on n'a pas trouvé ces anions dans la liqueur des anions, il faut les rechercher dans le précipité.

Dans ce cas on opère comme suit.

a. On traite une partie du précipité par HNO_3 (densité relative 1,2) à chaud. S'il reste un résidu insoluble, on le sépare, on le lave et on y recherche I^- et Br^- par l'eau de chlore (après chauffage avec Zn et H_2SO_4 et élimination du précipité de Ag formé). On recherche dans le filtrat l'ion PO_4^{---} si celui-ci n'a pas été déjà identifié.

b. On recherche S^{--} dans une autre portion du précipité par action de H_2SO_4 et du zinc métallique ** (§ 100, point 2). On conclut à la présence de S^{--} s'il y a noircissement d'un papier imprégné d'une solution de $(CH_3COO)_2Pb$ ou de Na_2PbO_2.

c. On sèche une partie du précipité et on y recherche l'ion F^- par la réaction de formation de SiF_4 (§ 94, point 4). En l'absence de borates, cette réaction peut être effectuée également avec une portion séparée de la substance (solide) étudiée.

Enfin, dans les cas où l'ion PO_4^{---} est absent, on peut utiliser, pour identifier F^-, la réaction à l'alizarine-zirconium (§ 94, point 5) en dissolvant à cet effet une partie du précipité dans HCl dilué.

* On peut aussi précipiter l'ion cuivre par ébullition de la solution avec quelques gouttes de solution alcaline.

** Il faut préalablement vérifier que le zinc ne contient pas de sulfures en tant qu'impureté.

§ 115. Analyse des métaux et des alliages

Etudions pour conclure le cas où l'échantillon étudié est un métal ou un alliage « techniquement pur ». La teneur des métaux techniquement purs en composant principal est en général de 95 à 97 % et parfois même de 99,99 %. Il en résulte que les différentes impuretés qu'ils contiennent (et dont le nombre dépasse parfois 10) ne s'y trouvent qu'en quantités infimes, ne représentant parfois que quelques millièmes de p. cent. La découverte de ces traces d'impuretés est dans bien des cas une tâche extrêmement ardue qui exige l'emploi de méthodes de recherche très sensibles, par exemple l'analyse spectrale (étudiée dans le cours de physique).

Les alliages sont des combinaisons à deux ou plusieurs composants. Ceux-ci se dissolvent les uns dans les autres lors de la fusion et forment après refroidissement des mélanges mécaniques ou des *solutions solides*. La teneur des alliages en différents composants est en général de quelques dixièmes de p.cent, ou bien quelques p. cent.

On emploie en technique une grande quantité de métaux et de leurs alliages. On étudie quatre types principaux d'alliages (*Tableau 34*) *.

L'action des dissolvants sur les alliages est particulièrement importante ; elle est déterminée dans la majorité des cas par les propriétés du composant principal.

a. Les *alliages de fer*, comme le fer lui-même (qui est situé à gauche de l'hydrogène dans la série des tensions), se dissolvent en général dans HCl dilué et concentré, ainsi que dans H_2SO_4 et HNO_3 dilués. Souvent l'acide nitrique concentré rend « passifs » le fer et ses alliages : le métal se couvre d'une mince pellicule d'oxydes qui le protège du contact de l'acide, ce qui ralentit considérablement sa dissolution. Certains autres oxydants ont une action analogue sur les métaux. Il faut toutefois savoir que certains alliages de fer ne peuvent être dissous que par ébullition avec l'eau régale ou dans d'autres mélanges d'acides et, parfois même, par fusion avec un fondant quelconque **, Na_2O_2 ou NaOH par exemple.

Il faut recourir à l'action des oxydants HNO_3, $(NH_4)_2S_2O_8$, etc., aussi dans les cas où l'alliage se dissout dans HCl ou H_2SO_4 dilués, mais où il reste un précipité de carbures de certains métaux (Cr, W, V, Mo) qu'il faut oxyder pour les mettre en solution. Dans ces cas, il ne faut ajouter l'oxydant que lorsque le processus de disso-

* Les types d'alliage donnés au *Tableau 34* n'épuisent naturellement pas tous les alliages auxquels on peut avoir affaire en analyse. On n'y trouve que les alliages les plus répandus et les plus importants.

** On effectue la fusion dans un creuset de fer ou de nickel, mais le matériau avec lequel est fait le creuset passe partiellement dans la solution. On dissout la masse obtenue dans H_2SO_4 et on l'analyse comme d'habitude.

Tableau 34

Composition et propriétés des principaux types d'alliages

Type d'alliage	Noms	Métal de base	Composition	Couleur	Densité relative	Dissolvant
Alliages de fer (alliages ferreux)	Fontes, aciers, ferro-alliages et certains alliages très durs	Fer	Fe, Mn, Ni, Cr, V, Co, Mo, Cu, W, Ti, (C, P, Si, S)	Gris foncé (acier), parfois presque noir	8 environ	H_2SO_4, HCl, $HCl + HNO_3$
Alliages de cuivre (alliages non ferreux)	Bronzes, laitons, maillechort, argentan	Cuivre	Cu, Sn, Cd, Sb, Zn, Pb, Al, Mn, Fe, Ni, (P)	Doré, jaune, blanc d'argent	7-9	HNO_3
Alliages d'aluminium-magnésium (alliages légers)	Duralumin, magnalium	Aluminium, magnésium	Al, Mg, Ca, Cu, Mn, Ni, Fe, Zn, Sn, (Cd, Si)	Blanc d'argent	1,8-2,7	NaOH, HCl, H_2SO_4
Alliages de plomb (alliages lourds)	Antifrictions, métaux d'apports, alliages pour caractères d'imprimerie	Plomb, étain	Pb, Sn, Cu, Fe, Cd Zn, Sb, (Ca, Na)	Gris, gris bleuâtre, blanc d'argent	8,5-11,5	HNO_3

lution est achevé (ce dont on peut s'apercevoir d'après la cessation du dégagement d'hydrogène). Dans le cas contraire, le fer sera rendu passif par l'oxydant et sa dissolution cessera ou se ralentira.

b. Les *alliages de cuivre*, comme le cuivre lui-même (qui est situé à droite de l'hydrogène dans la série des tensions), sont insolubles dans HCl et H_2SO_4 dilués. Par contre, HNO_3 dilué ou concentré les dissout facilement (à chaud). L'interaction de HNO_3 dilué et du cuivre peut être représentée par l'équation

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

Si on fait agir HNO_3 concentré, il se dégage NO_2 au lieu de NO:

$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2\uparrow$$

Lors de la dissolution de leurs alliages dans HNO_3 (s'il est assez concentré), l'étain et l'antimoine donnent les acides β-stannique H_2SnO_3* et métaantimonique $HSbO_3$, qui forment un précipité blanc :

$$3Sn + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SnO_3\downarrow + 4NO\uparrow$$

ou

$$Sn + 3HNO_3 = H_2SnO_3\downarrow + H_2O + 4NO_2\uparrow$$

Ce précipité se dissout notablement dans HCl concentré à chaud et on peut l'utiliser pour y identifier l'étain et l'antimoine.

c. Les *alliages d'aluminium et de magnésium* se dissolvent bien dans les acides. En outre, les alliages d'aluminium, comme l'aluminium lui-même, se dissolvent bien dans les bases fortes qui sont leur meilleur dissolvant. La réaction entre l'aluminium et la base a pour équation

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O = 2NaAlO_2 + 3H_2\uparrow$$

Outre l'aluminium, le zinc et l'étain (et le silicium) se dissolvent dans les bases. Après attaque par de la base, les autres composants de l'alliage restent dans le précipité à l'état de métaux purs (ou partiellement à l'état d'hydroxydes). Du fait de la présence possible de cuivre, il faut dissoudre ce précipité dans HNO_3.

d. *Alliages de plomb et d'étain.* Bien que le plomb soit situé à gauche de l'hydrogène dans la série des tensions, il se dissout difficilement dans HCl et H_2SO_4 dilués, car les sels peu solubles $PbCl_2$ et $PbSO_4$ obtenus ainsi, en se déposant sur la surface du métal, le protègent contre l'action ultérieure de l'acide. Aussi, pour dissoudre les alliages plomb-étain, il faut employer HNO_3 et opérer à chaud. Sn et Sb contenus dans l'alliage passent alors dans le précipité à l'état de H_2SnO_3 et de $HSbO_3$.

---

* Plus exactement $(H_2SnO_3)_5$; v. la note p. 423.

Comme les alliages de chaque type ne peuvent contenir que certains métaux caractéristiques de ce type, il y a lieu, pour simplifier l'analyse, de déterminer d'abord à quel type appartient l'alliage étudié afin de conduire dûment l'analyse ultérieure. A ces fins, à côté de l'observation des propriétés physiques des alliages mentionnées au *Tableau 34* (couleur, densité *), il est utile de faire quelques essais préliminaires (*Tableau 35*). Quand on effectue ces essais, *il faut faire attention à l'intensité de la coloration ou à la quantité du précipité formé dans les réactions.*

Tableau 35

Essais préliminaires pour déterminer le type d'alliages

1. Traiter un granule de l'alliage par une solution concentrée (à 25 %) de NaOH à froid. Un dégagement abondant d'hydrogène (bouillonnant) survenant d'habitude après 1 à 5 minutes, indique un alliage d'aluminium *	
2. Chauffer un autre granule de l'alliage avec quelques gouttes de HCl concentré pendant 1 minute. Sans cesser de chauffer, ajouter (pour oxyder Fe^{++} en Fe^{+++}) une goutte de HNO_3 (densité relative 1,2). Au bout d'une minute, traiter la solution obtenue par NH_4CNS. Une coloration rouge sang *intense* indique un alliage de fer	
3. Chauffer 1 ou 2 granules de l'alliage avec quelques gouttes de HNO_3 (densité relative 1,2) et un égal volume d'eau. S'il se forme un précipité (H_2SnO_3 et $HSbO_3$), le séparer par filtration. Effectuer les essais 4 et 5 sur des portions séparées de filtrat	
4. Si la solution est bleue, on a affaire à un alliage de cuivre. A titre de vérification, attaquer une portion de la solution par un excès de NH_4OH concentré. Il doit apparaître une coloration bleue *intense* due à la formation de $[Cu(NH_3)_4]^{++}$	5. Diluer une autre portion de la solution avec 2 à 3 fois son volume d'eau et ajouter un peu de H_2SO_4 2 N. Un précipité blanc *abondant* de $PbSO_4$ indique un alliage de plomb **

* Si des indices extérieurs (couleur, densité relative) permettent de supposer qu'on a affaire à un alliage léger (d'aluminium-magnésium) mais qui ne réagit pas avec NaOH, il faut traiter un granule de l'alliage (à froid) par une solution 2 N de CH_3COOH. Un dégagement énergique d'hydrogène donne à penser que le métal de base de l'alliage est le magnésium. Dans ce cas, en dissoudre 0,5 g dans HCl dilué et analyser la solution par les méthodes ordinaires pour y rechercher les cations pouvant entrer dans la composition des alliages légers (*Tableau 34*).

** La formation d'un précipité blanc *abondant* de H_2SnO_3 lors du traitement de l'alliage par HNO_3 (point 3) indique la présence de grandes quantités d'étain (dans les alliages d'étain). Il vaut mieux dissoudre de tels alliages dans HCl dilué (1 : 1) et non dans HNO_3.

Comme le montre le *Tableau 34*, le fer ne se rencontre pas seulement dans les alliages ferreux, mais aussi dans beaucoup d'autres.

* On n'a pas en vue la détermination quantitative, mais seulement l'estimation qualitative de la densité, permettant, par exemple, de distinguer facilement un alliage léger d'un alliage lourd.

Mais alors que dans le cas des alliages de fer, la coloration due à l'action de NH_4CNS est extrêmement intense, rouge sang, elle est incomparablement *plus faible*, pâlement rougeâtre, pour les autres alliages. De la même façon, un précipité de $PbSO_4$ peut se former dans le cas de l'alliage de cuivre, mais il sera beaucoup plus abondant dans le cas des alliages de plomb.

Si les données des *Tableaux 34* et *35* ne permettent pas de parvenir à une conclusion nette sur le type de l'alliage (ce qui peut se produire dans le cas de métaux ou d'alliages ne rentrant pas dans la systématisation générale), il faut choisir un dissolvant convenable en suivant les règles générales données au § 112, y dissoudre environ 0,5 g d'alliage et opérer dans la solution obtenue la recherche habituelle des cations *.

Si le type de l'alliage a été déterminé, on met en solution cet alliage et on l'analyse suivant les *Tableaux 36* à *39*.

Tableau 36

Analyse du fer et de ses alliages

1. Dissolution. Chauffer environ 0,5 g d'alliage avec H_2SO_4 jusqu'à cessation complète du dégagement d'hydrogène. S'il apparaît un précipité gris foncé ou noir de carbures de chrome, de tungstène, de molybdène et d'autres métaux, ajouter un peu de HNO_3 concentré et continuer à chauffer jusqu'à disparition complète des points noirs *. S'il reste un précipité orange ou blanc, le filtrer et laver à l'eau additionnée de HCl

Précipité: H_2WO_4 (H_2SiO_3)	**Solution:** Fe^{+++}, Cr^{+++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Cu^{++}, Ti^{++++}, VO_3^-, MoO_4^{--}
2. Identification de W (p. 448, point 2)	3. L'identification des cations du IIIème groupe et des ions ** Cu^{++}, Ti^{++++}, MoO_4^{--} et VO_3^- se fait d'après le *Tableau 27* (points 4-9) après élimination préalable de l'excès de HNO_3 par évaporation *** avec H_2SO_4 jusqu'à apparition de fumées blanches de SO_3

* Dans certains cas, il faut, pour mettre les alliages de fer en solution, les faire bouillir avec de l'eau régale ou même les fondre. Dans le cas de l'ébullition avec l'eau régale, on continue l'analyse de la même façon. Le cas de la fusion n'est pas étudié dans cet ouvrage.

** Si les éléments Ti, V, Mo et W ne peuvent notoirement pas exister dans cet alliage, on conduit l'analyse comme indiqué dans le *Tableau 27* et p. 448, en omettant les opérations qui touchent à l'identification des ions WO_4^{--}, MoO_4^{--}, VO_3^- et Ti^{++++}. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire non plus d'ajouter $(NH_4)_2S_2O_8$ avant la précipitation par l'hydrogène sulfuré selon le point 3.

*** Il est nécessaire d'éliminer HNO_3 (ou l'eau régale) pour la précipitation ultérieure par l'hydrogène sulfuré.

On peut également effectuer l'analyse de l'alliage par la méthode fractionnée en utilisant les réactions à la touche décrites dans le chapitre X.

* La recherche des métalloïdes dans les alliages n'est pas étudiée dans cet ouvrage.

Analyse du cuivre et de ses alliages

1. Dissolution. Traiter environ 0,5 g d'alliage par HNO_3 (densité relative 1,2) en chauffant légèrement et en ajoutant l'acide par petites portions. Pour obtenir une meilleure coagulation de H_2SnO_3 et $HSbO_3$ formés, on recommande d'ajouter un peu de NH_4NO_3 solide. Continuer à chauffer jusqu'à décomposition de l'alliage (*tirage* !). S'il se forme un précipité, le filtrer et laver à l'eau chaude additionnée de NH_4Cl

Précipité : H_2SnO_3, $HSbO_3$

2. Identification de Sn et Sb. Chauffer le précipité quelques minutes avec HCl concentré. Dans la solution obtenue (en cas de nécessité, après avoir séparé par filtration le résidu non dissous) identifier :
   a) Sb en mettant une goutte de solution sur une feuille d'étain (§ 77, point 4,a) ;
   b) Sn par les réactions à RbCl (p. 424, point 3) ou par celles à $HgCl_2$. Dans ce dernier cas, il faut d'abord réduire l'étain(IV) en étain (II) par le fer métallique

Solution : Cu^{++}, Pb^{++}, Cd^{++}, Al^{+++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Ni^{++}, $Zn^{++}(HNO_3)$

3. Elimination de HNO_3 et séparation de Pb^{++}. Evaporer la solution dans une capsule de porcelaine avec quelques millilitres de H_2SO_4 2 N jusqu'à apparition de fumées de SO_3. Après refroidissement, ajouter de l'eau et filtrer le précipité

Précipité : $PbSO_4$

Dissoudre à chaud dans une solution à 30 % de CH_3COONH_4 et effectuer sur la solution la réaction témoin de Pb^{++} (par action de K_2CrO_4 ou de KI)

Solution : Cu^{++}, Cd^{++}, Al^{+++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} (H_2SO_4)

4. Séparation de Cu^{++} et de Cd^{++} : précipiter Cu^{++} et Cd^{++} dans la solution par H_2S par le procédé habituel. Après précipitation complète, séparer le précipité par filtration et le laver

Précipité : CuS, CdS

5. Identifier Cu^{++} et Cd^{++} d'après le *Tableau 23* (point 13) en commençant par action de HCl 1N. Dissoudre le précipité de CuS dans HNO_3 et rechercher Cu^{++}

Solution : Al^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Ni^{++}, $Zn^{++}(H_2S)$

6. Identifier les cations du IIIème groupe d'après le *Tableau 18* après élimination de H_2S par évaporation et oxydation de Fe^{++} à chaud avec 1 ou 2 ml de HNO_3 (densité relative 1,2)

Analyse de l'aluminium et de ses alliages

1. Dissolution. Traiter environ 0,5 g d'alliage par quelques millilitres de solution de base concentrée (à 25 %) et par 1 ou 2 ml de solution de Na_2CO_3 (pour le cas de présence de Ca) d'abord à froid, puis à chaud. Après cessation complète du dégagement d'hydrogène, diluer la solution avec de l'eau. Séparer le précipité par filtration et le laver

Précipité : Cu, Fe, Mn, Ni, Mg, $CaCO_3$

2. Identification de Cu^{++}, Fe^{+++}, Mn^{++} et Ni^{++} et séparation de ces ions d'avec Mg^{++} et Ca^{++}. Dissoudre le précipité dans HNO_3 (densité relative 1,2) à chaud. Identifier les ions Cu^{++}, Fe^{+++}, Mn^{++} et Ni^{++} dans des fractions séparées de la solution obtenue par des réactions appropriées **. Ensuite, les précipiter dans ce qui reste de la solution par action de $(NH_4)_2S$ en présence de NH_4OH et NH_4Cl en opérant comme décrit au *Tableau 18* (point 3). Filtrer le précipité de sulfures

Précipité : CuS, Fe_2S_3, MnS, NiS	**Solution** : Ca^{++}, Mg^{++} [$(NH_4)_2S$]
N'est pas à étudier	3. Identification de Ca^{++} et Mg^{++}. Acidifier la solution par CH_3COOH, évaporer à petit volume, éliminer le soufre précipité et identifier les ions Ca^{++} et Mg^{++} dans la solution comme d'habitude (voir *Tableau 12*, p. 188)

Solution : AlO_2^-, ZnO_2^{--}, SnO_2^{--}(NaOH)

4. Séparation de Sn^{++}. Acidifier la solution basique par HCl et précipiter par le sulfure d'hydrogène. Séparer le précipité par filtration et le laver

Précipité : SnS	**Solution** : Al^{+++}, Zn^{++} (HCl, H_2S)
5. Identification de Sn^{++}. Dissoudre le précipité dans HCl concentré à chaud et identifier Sn^{++} dans la solution par ses réactions	6. Identification de Al^{+++} et de Zn^{++}. Dans la solution dont on a éliminé H_2S par ébullition, identifier : a) l'ion Al^{+++} par NH_4OH en présence de NH_4Cl ou par la réaction à la touche avec l'alizarine ; b) l'ion Zn^{++} par H_2S en présence de CH_3COONa ou par la réaction $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ en présence d'une solution à 0,02 % de $CoCl_2$ (§ 57, point 9)

* A la place de l'analyse fractionnée, on peut procéder à l'analyse systématique de la solution obtenue d'après le schéma habituel de l'analyse d'un mélange de cations des I-IV groupes (voir *Tableau 23*), après avoir préalablement éliminé HNO_3 par évaporation.

** On peut identifier Cu^{++} par action d'un excès de NH_4OH (concentré) après avoir séparé le précipité par filtration. On peut mettre en évidence Ni^{++} dans le filtrat en neutralisant l'excès d'ammoniaque avec de l'acide acétique 2 N.

Analyse du plomb, de l'étain et de leurs alliages

1. Dissolution. Traiter environ 0,5 g d'alliage par HNO_3 (densité relative 1,2) à chaud. Au bout d'un certain temps, diluer la solution avec son volume d'eau, ajouter un peu de NH_4NO_3 et continuer à chauffer jusqu'à complète décomposition de l'alliage. Séparer le précipité formé par filtration et le laver à l'eau chaude additionnée de NH_4Cl

Précipité : H_2SnO_3 et $HSbO_3$	**Solution** : Pb^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Fe^{+++}, Zn^{++}(HNO_3)	
2. Rechercher Sn et Sb comme indiqué au *Tableau 37* (point 2)	3. Séparation de Pb^{++}. Ajouter une solution 2 N de H_2SO_4. Séparer le précipité formé par filtration et le laver	
	Précipité : $PbSO_4$	**Solution** : Cu^{++}, Cd^{++}, Fe^{+++}, Zn^{++}, (Pb^{++}) * (HNO_3, H_2SO_4)
	4. Réactions témoins de Pb^{++} à K_2CrO_4 ou à KI après dissolution du précipité dans une solution à 30 % de CH_3COONH_4 à chaud	5. Elimination de HNO_3 et identification des autres cations. Evaporer la solution dans une capsule de porcelaine jusqu'à apparition de fumées de SO_3. Après refroidissement, diluer avec de l'eau et filtrer de nouveau le précipité de $PbSO_4$ formé. Conduire ensuite l'analyse de la solution obtenue comme indiqué pour les alliages de cuivre (*Tableau 37*, points 4 à 6).

* La précipitation de l'ion Pb^{++} par l'acide sulfurique en présence de HNO_3 ne peut être complète du fait de la solubilité notable de SO_4 dans HNO_3.

QUESTIONS ET PROBLÈMES

1. Pourquoi pulvérise-t-on les substances à analyser?
2. Pourquoi ne faut-il pas prendre trop de substance pour l'analyse?
3. Comment s'assurer qu'une substance est partiellement soluble dans l'eau?
4. Pourquoi faut-il analyser séparément la solution et le résidu insoluble en cas de solubilité partielle de la substance dans l'eau?
5. Pourquoi faut-il, pour l'analyse, éliminer par évaporation l'excès d'acide utilisé pour la dissolution de la substance?
6. Indiquer les avantages et les inconvénients de l'emploi des acides chlorhydrique et nitrique pour dissoudre la substance.
7. Donner des exemples de substances: a) insolubles dans l'acide chlorhydrique, mais solubles dans l'acide nitrique; b) insolubles dans l'acide nitrique, mais solubles dans l'acide chlorhydrique.
8. Enumérer les principales substances insolubles dans les acides.
9. Comment mettre en solution $PbSO_4$? AgCl? AgBr? AgI? $BaSO_4$ et $SrSO_4$?
10. Comment mettre en solution l'alumine naturelle ou obtenue par calcination de $Al(OH)_3$? l'oxyde de chrome et la chromite?
11. Par quelles méthodes met-on en solution les silicates?
12. Comment mettre en solution SnO_2 et $HSbO_3$?
13. Pourquoi faut-il éliminer l'ion PO_4^{---} pour rechercher les cations des Ier, IIème et IIIème groupes? Comment effectue-t-on cette élimination?
14. Pourquoi la neutralisation préalable de la solution est-elle nécessaire pour séparer l'ion PO_4^{---} à l'état de phosphate ferrique? Pourquoi faut-il éliminer un excès d'ions Fe^{+++} utilisés pour la précipitation? Comment effectue-t-on cette élimination?
15. Outre $FePO_4$, qu'y a-t-il dans le précipité obtenu lors de la séparation de l'ion phosphate? Comment analyse-t-on ce précipité?
16. Pourquoi convient-il de rechercher les anions après les cations?
17. Qu'est-ce qui rend nécessaire d'éliminer les cations lourds de la partie de la solution destinée à la recherche des anions? Comment procède-t-on à cette élimination?
18. Ecrire les équations des réactions qui se produisent lors de l'obtention de la « liqueur des anions » pour l'analyse d'un mélange contenant KI, $CaSO_4$, $MgCl_2$ et $Al(NO_3)_3$.
19. Pourquoi ne faut-il pas ajouter un excès d'acide lors de la neutralisation de la « liqueur des anions »?
20. Quels anions peuvent ne pas passer dans la « liqueur des anions » et comment recherche-t-on ces anions?

CHAPITRE X

L'ANALYSE À LA TOUCHE

§ 116. Caractéristiques générales

Nous avons rencontré à maintes reprises les réactions à la touche de différents cations et anions. Mais dans l'analyse systématique, on s'en servait pour identifier tel ou tel ion après avoir séparé celui-ci d'autres ions gênant son identification.

Ce chapitre a trait à l'emploi de l'analyse à la touche (stilliréactions), pour la recherche des ions par la méthode fractionnée. Nous n'étudierons que l'identification des ions appartenant aux IIIème Vème groupes analytiques.

L'analyse à la touche est une des plus récentes méthodes d'analyse chimique qualitative. Elle a eu pour créateur l'éminent analyste N. Tananaev qui, à partir de 1920, a mis au point un grand nombre de réactions à la touche, a formulé le principe de l'analyse à la touche par la méthode fractionnée et a publié les premières données synthétisant ses recherches sous la forme d'un système original d'analyse à la touche. Par la suite, A. Komarovski, N. Polouektov et d'autres chimistes ont contribué à l'élaboration de cette méthode. Les travaux du savant autrichien F. Feigl ont également une grande importance dans ce domaine.

Pour effectuer les réactions de l'analyse à la touche, on emploie des gouttes de solutions des substances réagissantes. Les réactions se font le plus souvent sur du papier-filtre, une tache colorée se produisant alors. Le caractère de la coloration permet de juger de la présence ou de l'absence de l'ion recherché.

S'il n'y a pas de réaction colorée convenable d'un ion donné, on utilise les réactions d'autres types. Dans ce cas, on n'opère pas sur du papier-filtre, mais sur une plaque à godets (v. fig. 14, p. 108), sur un verre de montre, dans une capsule de porcelaine ou dans un creuset, etc. Les réactions sur papier-filtre présentent de grands avantages. D'une part, la sensibilité de la réaction s'élève notablement, d'autre part, on acquiert la possibilité d'identifier un ion donné en présence d'autres ions gênants sans avoir besoin de les séparer spécialement.

Pourtant, si on effectue la réaction de l'ion Ni^{++} à la diméthylglyoxime sur le papier-filtre, sa sensibilité est presque 5 fois plus

grande (dilution limite 1 : 3 300 000) que si on opère sur une plaque à godets ou dans un tube à essai (dilution limite 1 : 700 000).

La cause en est que le papier-filtre qui est traversé par une énorme quantité de fins capillaires (par lesquels se répandent les solutions déposées sur le papier), possède une surface développée très grande et adsorbe fortement les substances dissoutes. Une expérience simple permet de s'en assurer. Mettre sur un morceau de papier-filtre une goutte d'une solution diluée d'un colorant organique quelconque (d'encre par exemple) et le laisser imprégner le papier. Tout le colorant est retenu au centre de la tache humide obtenue, alors qu'autour de celle-ci s'étend une zone aqueuse incolore. Comme les substances dissoutes sont adsorbées de cette façon par le papier, les concentrations effectives dans lesquelles elles réagissent les unes avec les autres sont beaucoup plus élevées que s'il n'y avait pas de papier. Il n'est donc pas étonnant que les réactions à la touche effectuées sur le papier-filtre sont bien plus sensibles.

Les avantages de la méthode à la touche sont encore plus nets dans les cas où il faut recourir à des séparations pour identifier un ion. Supposons que la solution où nous recherchons Ni^{++} contienne aussi les ions Cu^{++} et Fe^{+++}. Cu^{++} donne une coloration brun-rose avec la diméthylglyoxime et une coloration bleu foncé avec l'ammoniaque, Fe^{+++} une coloration brune avec NH_4OH. Ces colorations peuvent dissimuler celle que produit l'ion Ni^{++}. Aussi, quand on veut identifier Ni^{++}, il faut séparer les ions Cu^{++} et Fe^{+++}. Dans l'analyse à la touche, on peut procéder à cette séparation en même temps qu'on effectue la réaction elle-même. A cet effet, on dépose sur une bande de papier-filtre une goutte de solution de Na_2HPO_4 qui en tant que réactif déposé le premier sur le papier, forme un support. On dépose ensuite au centre de la tache humide formée une goutte de solution étudiée. Celle-ci se répand dans les capillaires du papier où elle rencontre Na_2HPO_4, grâce à quoi ceux des cations existant dans la solution dont les phosphates sont peu solubles doivent précipiter. Une telle précipitation, on le sait, se produit dans un ordre déterminé qui dépend de la solubilité des phosphates correspondants. Le *moins soluble parmi les phosphates précipite en premier lieu, c'est-à-dire le plus près du centre de la tache*, ensuite, c'est le tour du suivant dans l'ordre des solubilités, etc. En tant que le plus soluble, $Ni_3(PO_4)_2$ précipite le dernier et se trouve donc à la périphérie de la tache.

Ni^{++} se trouve ainsi séparé des cations Fe^{+++} et Cu^{++} qui gênent son identification. Par conséquent, si nous traitons maintenant la tache par l'ammoniaque et la diméthylglyoxime, nous identifierons sûrement l'ion Ni^{++}, même dans le cas de la présence des deux cations gênants, par formation d'un anneau rouge ou rose caractéristique à la périphérie de la tache.

Comme on le voit par ce qui vient d'être dit, on sépare l'ion Ni^{++} des cations gênant son identification grâce à la capacité adsorbante du papier sans avoir à procéder à aucune opération complémentaire.

La même chose se produit dans la plupart des cas analogues. Par contre, en macroanalyse, il faut dépenser beaucoup de temps et de travail pour effectuer les réactions de séparation.

Du fait de la possibilité de procéder à la séparation des ions gênants au cours même de la réalisation de la réaction, la majorité des identifications d'ions par la méthode à la touche se font par la *méthode fractionnée*. Ce n'est que dans des cas relativement rares qu'au cours d'analyses à la touche on doit recourir à l'analyse systématique et, du fait qu'on opère sur des quantités infimes de substance, le temps nécessaire est beaucoup moindre que dans le cas de la macroanalyse. Tout ceci accélère fortement l'exécution des analyses (de 3 à 10 fois d'après Tananaev).

Ainsi, *une dépense moindre de temps et de réactifs, la spécificité et souvent la grande sensibilité des réactions, ainsi que la possibilité d'effectuer l'analyse avec des quantités infimes de substances*, tout ceci constitue la supériorité de la méthode à la touche, qui lui assure un emploi de plus en plus répandu dans les laboratoires d'usine et de recherche.

Un autre avantage de cette méthode est que les analyses ne demandent pas l'emploi du sulfure d'hydrogène et n'exigent pas d'équipement de laboratoire compliqué. Tout l'appareillage de l'analyse à la touche est très simple : de petits (5 à 10 ml) flacons de réactifs, des tubes capillaires, des baguettes de verre à extrémité effilée, une plaque à godets (qui peut être remplacée par un verre de montre, un creuset ou même par un morceau de flacon ou de capsule de porcelaine cassés).

Le volume très réduit de cet appareillage permet d'employer largement la méthode à la touche dans diverses expéditions, ce qui est important pour la prospection des richesses naturelles.

La classification des ions dans l'analyse à la touche diffère de celle qui a été exposée plus haut et qui est adoptée dans la macroanalyse. Ainsi, N. Tananaev divise tous les cations en deux groupes.

Ier groupe : ions potassium, sodium, ammonium, magnésium, calcium, strontium, baryum, arsenic, antimoine et étain qui ne précipitent pas par un excès de $(NH_4)_2S$.

IIème groupe : ions aluminium, chrome, fer, manganèse, zinc, cobalt, nickel, argent, plomb, mercure, cuivre, bismuth et cadmium précipités par $(NH_4)_2S$.

Dans ce bref exposé, on ne peut étudier les réactions à la touche de tous les cations énumérés. De même, nous n'étudierons pas les réactions des anions ; nous nous bornerons à l'identification du IIème

groupe désigné ci-dessus *, ainsi que des ions arsenic, antimoine et étain, car leur identification à la touche est particulièrement importante et intéressante. Ceux qui désireraient connaître plus en détail l'analyse à la touche pourront se reporter aux manuels spécialisés.

§ 117. Réactions à la touche de certains cations

Quand on passe à la réalisation pratique des réactions à la touche, il ne faut pas oublier que l'ordre de dépôt sur le papier des différents réactifs a souvent une extrême importance et ne doit pas être modifié à sa guise. Si on n'observe pas cette règle, beaucoup de réactions seront rendues moins sensibles ou même ne réussiront pas du tout. Il faut aussi observer toutes les indications concernant le mode opératoire, autrement les réactions n'auraient pas un résultat net ni suffisamment défini. Le mieux est que leur mode opératoire soit démontré par le chef de travaux ; cela réduit les erreurs presque inévitables chez les débutants.

Les réactions données ci-dessous sont destinées dans la majorité des cas à l'identification de chaque ion en présence de tous les autres cations du IIème groupe par la méthode fractionnée.

Toutefois, les réactions effectuées dans une solution ne contenant que le cation à identifier conduisent généralement à des résultats différant quelque peu de ceux qui sont obtenus en présence de divers autres ions. Aussi, la meilleure méthode d'étude des réactions est la suivante.

a. On effectue la réaction avec un sel pur quelconque du cation considéré.

b. On recommence la réaction en présence de mélange de nitrates de tous les cations du groupe étudié (sauf les sels ** de Fe^{++} et de Hg_2^{++}).

c. On fait enfin la réaction en utilisant un mélange des mêmes sels, mais en l'absence du sel du cation recherché.

Dans certains cas, par exemple s'il existe des indications selon lesquelles la réaction est dissimulée par un cation donné, il faut modifier le schéma de façon appropriée.

Avant de passer à la description des réactions elles-mêmes, arrêtons-nous sur la *technique du dépôt des gouttes sur le papier.*

On utilise à cette fin dans l'analyse à la touche de microtubes de verre dont une extrémité est effilée en fin capillaire. On plonge celui-

* Nous suivrons dans la suite la division des cations en groupes proposée par N. Tananaev (v. ci-dessous).

** Dans l'analyse à la touche, on oxyde ordinairement ces cations en Fe^{+++} et Hg^{++} par l'acide nitrique ; nous n'étudierons pas leurs réactions. Il n'est pas toujours possible de remplacer les nitrates par les chlorures ou les sulfates correspondants, car lors du déplacement de ceux-ci, certains cations (Ag^{+} et Pb^{++} par exemple) peuvent précipiter.

ci de 1 à 2 mm dans la solution qui s'élève dans le capillaire jusqu'à une hauteur dépendant du diamètre de ce dernier. Ensuite, on touche avec l extrémité du capillaire une languette de papier-filtre d'environ 1 cm de large et on attend qu'une tache humide d'un diamètre de 2 à 3 mm s'y soit formée, puis on retire brusquement le capillaire.

Il ne faut jamais mettre sur le papier de trop grandes gouttes qui ne seraient pas adsorbées entièrement. Dans ce cas, le liquide s'écoulerait en filets sans avoir réagi avec la solution déposée auparavant sur le papier. La réaction deviendrait alors peu nette. Pour éviter ces inconvénients, il ne faut jamais mettre dans le capillaire plus de liquide qu'il ne peut en être retenu par les forces capillaires. Le *liquide du capillaire ne doit en aucun cas goutter sur le papier*, mais doit être lentement adsorbé par lui au contact du capillaire.

Tous les flacons contenant les réactifs utilisés pour l'analyse à la touche doivent être munis de pipettes ; l'extrémité de la pipette est étirée en fin capillaire. Les flacons munis de leurs pipettes sont placés dans une boîte spéciale.

Pour ne pas souiller le réactif utilisé, il faut, avant de remettre la pipette dans le flacon, toucher la surface propre d'un papier avec l'extrémité du capillaire. La goutte de réactif souillée par la solution étudiée est ainsi éliminée de la pipette. Si on n'observe pas cette règle, les réactifs sont rapidement hors d'usage.

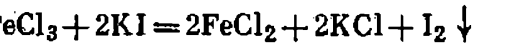
Le papier servant à l'exécution des réactions à la touche doit être poreux et relativement épais. En l'absence de papier de ce genre, on peut utiliser du papier-filtre ordinaire plié en deux.

1. *Identification de* Fe^{+++}. Pour identifier l'ion Fe^{+++} à la touche, on emploie le plus souvent la réaction à KI et à $K_3[Fe(CN)_6]$ que l'on effectue comme suit.

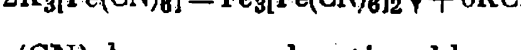
a. On dépose sur une languette de papier-filtre une goutte de solution de $K_3[Fe(CN)_6]$.

b. Au centre de la tache humide formée, on met une goutte de solution étudiée.

c. On met au même point une goutte de solution de KI. Il se produit alors les réactions suivantes :



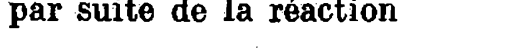
$$2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + 2KCl + I_2 \downarrow$$



$$3FeCl_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow + 6KCl$$

On sait que $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ a une coloration bleue caractéristique (bleu de Turnbull). Mais le dégagement d'iode libre qui colore toute la tache en brun empêche de distinguer cette couleur bleue.

d. On fait passer selon le diamètre à travers toute la tache un capillaire contenant une solution de $Na_2S_2O_3$. La coloration brune de l'iode disparaît alors par suite de la réaction



$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

et la couleur du bleu de Turnbull apparaît nettement, ce qui indique la présence de l'ion Fe^{+++} dans la solution étudiée.

Avant de procéder à l'identification de Fe^{+++}, il faut rechercher si le papier utilisé ne contient pas de composés du fer. Dans ces cas, le plus simple est d'y déposer une goutte de solution de NH_4CNS et de faire agir une goutte de HCl. S'il apparaît une coloration rouge-brun [formation de $Fe(CNS)_3$], le papier ne convient pas pour l'expérience *.

2. *Identification de l'ion* Al^{+++}. Pour rechercher l'ion Al^{+++} par l'analyse à la touche, on utilise la réaction à l'alizarine étudiée plus haut (§ 53, point 6). On sait qu'il se forme un composé rouge de Al^{+++} et de l'alizarine, appelé laque d'aluminium. Beaucoup d'autres cations donnent des laques colorées semblables. Il faut donc les séparer de Al^{+++}. Cela se fait en effectuant la réaction sur une couche de $K_4[Fe(CN)_6]$. Les cations gênants donnent avec $K_4[Fe(CN)_6]$ des ferrocyanures peu solubles et restent donc au centre de la tache. Par contre, les ions Al^{+++} qui ne sont pas précipités par $K_4[Fe(CN)_6]$ diffusent à la périphérie de la tache où ils peuvent être identifiés par l'alizarine en présence de NH_4OH.

Le mode opératoire de la réaction est décrit ci-après.

a. On dépose sur une bande de papier-filtre une goutte de solution de $K_4[Fe(CN)_6]$.

b. On met au centre de la tache formée une goutte de solution étudiée.

c. On traite la tache par l'ammoniac ; à cet effet, on tient le papier au-dessus de l'ouverture d'un flacon contenant une solution concentrée d'ammoniac jusqu'à ce que le papier sente nettement l'ammoniac.

d. On imprègne la sone extérieure de la tache d'une solution d'alizarine.

e. On traite de nouveau la tache à l'ammoniac.

En présence de Al^{+++}, il apparaît un anneau rose sur fond violet. La présence de l'ion Al^{+++} n'est indiquée que par la formation de l'anneau rose ; le fond violet est déterminé par la présence de NH_4OH et d'alizarine et n'est pas probant. Si on sèche la tache, NH_4OH se volatilise et la coloration rose devient plus nette.

Aux fortes concentrations de l'ion Cu^{++}, la méthode qui vient d'être décrite n'est pas sûre et doit être modifiée de la façon suivante:

a. On dépose sur le papier-filtre une goutte de solution de $K_4[Fe(CN)_6]$.

b. On met la solution étudiée au centre de la tache formée.

---

* On pourrait utiliser la même réaction pour l'identification de l'ion Fe^{+++} dans la solution étudiée. Mais elle est moins sûre que la réaction à KI et $K_3[Fe(CN)_6]$, car plusieurs substances peuvent la gêner.

c. On verse au même endroit une solution de Na_2S.

d. On met au même endroit une solution de HCl.

Par action de Na_2S, les ions Cu^{++} et Al^{+++} forment respectivement CuS et $Al(OH)_3$. Le premier de ces composés est insoluble dans HCl et reste donc au centre de la tache quand on la traite par cet acide. Au contraire, $Al(OH)_3$ se dissout dans HCl, l'ion Al^{+++} diffuse alors à la périphérie de la tache où il peut être identifié par NH_3, puis par une solution d'alizarine et de nouveau par NH_3 (voir le procédé étudié ci-dessus).

L'identification de Al^{+++} est gênée aussi par les ions étain et antimoine. S'ils ont été recherchés (voir plus loin, points 14 et 15), on opère comme suit. On commence par oxyder Sn^{++} en Sn^{++++} par le peroxyde de sodium. A cet effet, à quelques gouttes de solution étudiée qu'on a mises sur un verre de montre, on ajoute NaOH jusqu'à réaction fortement alcaline et on traite par Na_2O_2. Puis on verse le liquide légèrement trouble sur un autre verre de montre et on y ajoute un excès d'acide acétique concentré. $Sn(OH)_4$ et $Sb(OH)_3$ passent dans le précipité et l'ion Al^{+++} reste dans la solution où il peut être identifié comme décrit plus haut.

Il faut une certaine expérience pour savoir distinguer les colorations dans les procédés d'identification de Al^{+++} qui viennent d'être décrits. Pour acquérir cette expérience, on doit effectuer la réaction à la touche avec une solution contenant différentes combinaisons de cations, tant en présence de l'ion Al^{+++} qu'en son absence.

3. *Identification de l'ion* Cr^{+++}. Pour mettre en évidence l'ion Cr^{+++}, on l'oxyde en CrO_4^{--} par Na_2O_2:

$$2Cr^{+++} + 3Na_2O_2 + 4OH^- = 2CrO_4^{--} + 6Na^+ + 2H_2O$$

Les autres cations du IIème groupe présents dans la solution précipitent alors à l'état d'hydroxydes, par exemple $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_3$, $MnO(OH)_2$:

$$2Co^{++} + Na_2O_2 + 2OH^- + 2H_2O = 2Co(OH)_3\downarrow + 2Na^+$$

$$Mn^{++} + Na_2O_2 + H_2O = MnO(OH)_2\downarrow + 2Na^+$$

Pour identifier les ions CrO_4^{--} formés, on utilise la réaction à la benzidine (v.p. 289).

Le mode opératoire de la réaction est décrit ci-après.

a. On met sur un verre de montre quelques gouttes de solution étudiée, on ajoute un excès de Na_2O_2 solide et on chauffe légèrement. On dilue le mélange obtenu avec 2 ou 3 gouttes d'eau.

b. On transfère sur du papier une goutte de liqueur contenant du précipité. Pour cela, on touche le papier avec l'extrémité du capillaire et on ne l'enlève pas jusqu'à ce qu'une zone aqueuse assez large (1 à 2 mm) se forme autour du précipité qui est resté au centre (c'est cette zone qui contient l'ion CrO_4^{--}.)

c. On trace le contour de la tache avec un capillaire contenant une solution de benzidine. L'apparition à la périphérie de la tache d'une coloration bleue caractéristique indique la présence de Cr^{+++} dans la solution étudiée.

Quand on effectue cette réaction, il ne faut pas oublier que la benzidine peut être oxydée non seulement par les ions CrO_4^{--}, mais aussi par d'autres oxydants tels que $MnO(OH)_2$ et $Co(OH)_3$ qui se forment par action de Na_2O_2 sur les cations Mn^{++} et Co^{++}.

Toutefois, $MnO(OH)_2$ et $Co(OH)_3$ étant insolubles restent au centre de la tache, alors que les ions CrO_4^{--} diffusent à sa périphérie. Aussi faut-il, en effectuant la réaction, veiller à ce que la benzidine ne pénètre pas jusqu'au centre de la tache, car dans ce cas la couleur bleue peut apparaître même en l'absence de chrome, par suite de l'oxydation de la benzidine par $MnO(OH)_2$ ou $Co(OH)_3$. *Donc, on ne peut conclure avec certitude à la présence de chrome qu'à la condition qu'il y ait une zone non colorée en bleue entre la partie bleue de la tache et le précipité.*

4. *Identification de l'ion* Mn^{++}. Pour identifier l'ion Mn^{++} par l'analyse à la touche, on utilise le plus souvent son aptitude à réduire en milieu basique l'ion Ag^+ en Ag métallique d'après l'équation

$$Mn(NO_3)_2 + 2AgNO_3 + 4NH_4OH =$$
$$= 2Ag\downarrow + MnO(OH)_2\downarrow + 4NH_4NO_3 + H_2O$$

On effectue la réaction de la façon suivante.

a. On dépose sur une bande de papier-filtre une goutte de solution étudiée.

b. On ajoute une goutte de solution ammoniacale de $AgNO_3$ (réactif de Mn^{++}) * ; on chauffe légèrement.

En présence de manganèse, la tache se colore en noir par suite du dépôt d'argent métallique.

Si on chauffe sans précaution, le papier peut réduire Ag^+ et on observe un noircissement même en l'absence de manganèse. Il faut donc, pour éviter les erreurs, effectuer parallèlement un essai à blanc. A cet effet, on met sur le papier, à côté de la tache dans laquelle se fait la réaction, une goutte de réactif (exempte de solution à étudier) et on chauffe de façon à ce que la tache ne noircisse pas.

Une autre méthode d'identification de l'ion Mn^{++} est fondée sur la capacité de $MnO(OH)_2$ d'oxyder la benzidine (v.p. 300).

On opère comme suit.

a. On met sur du papier-filtre une goutte de solution étudiée.

---

* Pour préparer le réactif, on additionne une solution saturée de $AgNO_3$ d'une solution concentrée de NH_4OH jusqu'à ce que le précipité qui s'est formé initialement se dissolve. Puis on ajoute encore une fois la même quantité de solution de NH_4OH.

b. On la traite par l'ammoniac. Il se forme $Mn(OH)_2$ qui est rapidement oxydé par l'oxygène de l'air en $MnO(OH)_2$, ce qui entraîne le brunissement de la tache.

c. On mouille la tache avec de la benzidine. Son bleuissement indique la présence de l'ion Mn^{++}.

Si la solution contient l'ion Co^{++}, celui-ci peut produire un léger bleuissement de la tache par suite de la formation de $Co(OH)_3$. Celui-ci est également capable d'oxyder la benzidine, ce qui peut être empêché en ajoutant avant l'attaque par l'ammoniac une goutte de NH_4Cl qui forme avec le cobalt un sel complexe.

En présence de l'ion Ag^+, la réaction en question n'est pas sûre.

5. *Identification de l'ion* Ni^{++}. On identifie l'ion Ni^{++} par la diméthylglyoxime en présence de NH_4OH sur une couche de Na_2HPO_4 qui précipite au centre de la tache les ions gênant la réaction. On effectue la réaction de la façon suivante:

a. On dépose sur du papier-filtre une goutte de solution de Na_2HPO_4.

b. Au centre de la tache formée, on met une goutte de solution étudiée.

c. On dépose au même endroit encore une goutte de solution de Na_2HPO_4.

d. On met, toujours au même endroit, encore une goutte de solution de diméthylglyoxime.

e. On traite la tache par l'ammoniac.

En présence de Ni^{++}, on obtient soit un anneau rose, soit (pour une forte concentration de Ni^{++}) une coloration de toute la tache en rose.

L'ion Fe^{++} donne avec la diméthylglyoxime une coloration rouge qui masque la réaction. Il doit donc être préalablement oxydé en Fe^{+++}.

6. *Identification de l'ion* Co^{++}. On identifie l'ion Co^{++} à l'état de thiocyanate complexe qui se forme selon l'équation

$$Co(NO_3)_2 + 4KCNS = K_2[Co(CNS)_4] + 2KNO_3$$

et qui est bleu à l'état anhydre.

La réaction s'effectue comme suit.

a. On dépose sur une bande de papier-filtre une goutte de solution de KCNS (ou de NH_4CNS).

b. On met au même endroit une goutte de solution étudiée.

c. On dépose de nouveau une goutte de KCNS.

d. On traite la tache colorée qui s'est formée par l'ammoniac et on sèche avec précaution au-dessus d'une flamme.

En présence de Co^{+++}, à mesure que le papier sèche, il apparaît un anneau bleu qui se distingue particulièrement bien par transparence.

Si on chauffe sans précaution, il peut y avoir brunissement par carbonisation du papier et par décomposition du thiocyanate.

7. *Identification de l'ion* Ag^+. Pour identifier l'ion Ag^+, on le précipite sous forme de AgCl. On lave soigneusement le précipité obtenu avec de l'eau (pour éliminer tous les cations gênant la réaction). Après quoi on l'attaque par des solutions de $Mn(NO_3)_2$ et de NaOH. Il se produit une réaction analogue à celle que nous avons utilisée pour identifier l'ion Mn^{++} :

$$2AgCl + Mn(NO_3)_2 + 4NaOH =$$
$$= 2Ag\downarrow + 2NaCl + 2NaNO_3 + MnO(OH)_2\downarrow + H_2O$$

L'argent métallique qui se dépose colore la partie centrale de la tache en noir.

Pour réaliser cette réaction, on observe l'ordre suivant.

a. On dépose sur du papier une goutte de solution de HCl.

b. On met au centre de la tache une goutte de solution étudiée.

c. On lave avec soin le précipité formé avec de l'eau. A cet effet, on met au centre de la tache (en appuyant pour que le contact soit étroit) un capillaire fin aux bords bien droits, contenant autant d'eau que peuvent en retenir les forces capillaires et on le tient ainsi jusqu'à ce que le diamètre de la tache augmente de 2 à 3 fois. En cas de besoin, on peut remplir encore une fois le capillaire d'eau et en toucher à nouveau le précipité, et ainsi de suite. Après cette opération, il reste AgCl au centre de la tache (peut-être aussi $PbCl_2$), puis une zone d'eau pure et enfin les impuretés qu'on a chassées par lavage.

d. Le précipité soigneusement lavé est mouillé avec une goutte de solution de $Mn(NO_3)_2$.

e. On met au centre de la tache une petite goutte de solution concentrée de NaOH. En présence de Ag^+, la partie centrale de la tache noircit instantanément. Si le noircissement ne se produit pas immédiatement, c'est la conséquence de l'oxydation de $Mn(OH)_2$ en $MnO(OH)_2$. Pour éviter toute erreur, on peut faire un essai à blanc en déposant à côté une goutte de $Mn(NO_3)_2$ et en la mouillant avec une goutte de NaOH.

8. *Identification de l'ion* Pb^{++}. On peut identifier l'ion Pb^{++} par formation d'un précipité noir de PbS par action de Na_2S. Comme le sulfure de sodium donne aussi des précipités noirs avec une série d'autres cations (par exemple Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++}, Ag^+), il faut effectuer la réaction de la façon suivante.

a. On dépose sur une bande de papier-filtre une goutte de solution de H_2SO_4.

b. On met au centre de la tache formée une goutte de solution étudiée.

c. On met au même endroit encore une goutte de solution de H_2SO_4.

d. On lave soigneusement à l'eau le précipité de $PbSO_4$ obtenu, en opérant comme pour l'identification de Ag^+.

e. On fait passer selon le diamètre à travers toute la tache un capillaire contenant une solution de Na_2S.

Le noircissement de la partie centrale de la tache indique la présence de Pb^{++}. Le noircissement peut parfois apparaître aussi là où se trouvent les cations Cu^{++}, Ag^+, etc., entraînés par le lavage sur les bords de la tache.

Si l'opération a été effectuée correctement, *il doit y avoir une zone incolore entre l'extérieur de la tache coloré en noir et la partie centrale.*

La formation de cette zone témoigne de ce que tous les ions gênant la réaction sont déplacés à la périphérie de la tache. Evidemment, si cette zone incolore n'existe pas, on ne peut ajouter foi aux indications de la réaction ; il faut la recommencer en prenant soin de mieux laver le précipité.

En l'absence d'ion Pb^{++}, la coloration ne peut apparaître que sur les bords mais non au centre de la tache.

En présence de grandes quantités de Ag^+, la réaction en question n'est pas sûre, car l'action de H_2SO_4 peut donner un précipité de Ag_2SO_4 qui noircit également par attaque de Na_2S. Dans ce cas, au lieu de Na_2S, on peut faire agir sur le précipité lavé une goutte d'un réactif spécial [composé de KI, $SnCl_2$ et $Cd(NO_3)_2$] qui produit, en présence de plomb, une coloration rouge-orangé caractéristique due au complexe $Pb_2[SnI_6]$ formé.

L'ion Ag^+, ainsi que les autres cations du IIème groupe, ne gêne pas cette réaction. Si, outre Pb^{++}, la solution contient Bi^{+++}, on obtient une coloration marron, ce qui permet de conclure à la présence de ces deux cations.

L'ion Pb^{++} peut être mis en évidence par la réaction à la touche à la benzidine (p. 375). Mais cette réaction ne peut être utilisée en présence de l'ion Mn^{++}, car le précipité de $MnO(OH)_2$ qui se forme dans les conditions de l'expérience peut oxyder la benzidine.

9. *Identification de l'ion* Hg^{++}. En milieu alcalin, l'ion Ag^+ est réduit en argent métallique par $SnCl_2$. En milieu acide, cette réduction ne se produit qu'à condition que la solution contienne l'ion Hg^{++}. C'est sur ce fait qu'est fondée la méthode d'identification de ce dernier, décrite ci-après.

a. On dépose sur une bande de papier-filtre une goutte de solution de $SnCl_2$ contenant HCl libre.

b. On met au centre de la tache formée une goutte * de $AgNO_3$.

c. On dépose au même endroit une goutte de solution étudiée.

---

* Si la tache noircit par action de $AgNO_3$ avant l'addition de la solution étudiée, cela indique que la solution de $SnCl_2$ est insuffisamment chlorhydrique.

Le noircissement intense de la tache (dépôt d'argent) indique la présence de Hg^{++}. Pour renforcer l'effet, on peut mouiller la tache avec $AgNO_3$.

En l'absence d'ion Hg^{++}, la tache peut, au bout d'un certain temps, devenir violet grisâtre par suite de la décomposition de AgCl sous l'influence de la lumière.

La réaction caractéristique ci-après réussit souvent.

a. On met sur une bande de papier-filtre une goutte de solution de KI.

b. On dépose au centre de la tache formée un peu de solution étudiée (en laissant l'extrémité du capillaire quelques secondes sur le papier).

En présence de Hg^{++}, on obtient une tache ou un anneau orange rougeâtre de HgI_2 autour duquel se forme souvent un anneau plus large de BiI_3 gris acier et un anneau brun d'iode. Ce dernier se forme par action de sels de cuivre ou de fer (III) sur KI.

Pour faire disparaître la couleur due à l'action de l'iode, il faut mouiller la tache avec une solution de Na_3AsO_3 contenant $NaHCO_3$. Dans ces conditions, l'anneau orange de HgI_2 apparaît plus nettement.

10. *Identification de l'ion* Cu^{++}. Le cyanure de cuivre $Cu(CN)_2$, est extrêmement instable et se réduit en CuCN au moment même de sa formation (v. la note ** p. 380). Il oxyde donc la benzidine avec formation d'un produit coloré en bleu. Cela sert de base à la méthode d'identification de l'ion Cu^{++} décrite ci-après.

a. On met sur une bande de papier-filtre une goutte de solution étudiée.

b. On dépose au même endroit une goutte de solution de benzidine.

c. On met enfin une goutte de solution de KCN (*poison* !) *. En présence de Cu^{++}, la tache bleuit.

Si la solution contient les ions Ag^+ ou Fe^{++}, la réaction n'est pas sûre.

Une autre réaction à la touche d'identification de l'ion Cu^{++} est fondée sur l'interaction des sels de cuivre avec une solution de KI :

$$2Cu(NO_3)_2 + 4KI = 2CuI\downarrow + I_2 + 4KNO_3$$

Si on décolore l'iode libéré par une solution de Na_3AsO_3 il reste un précipité blanc de CuI qui est un réducteur énergique, capable de réduire les ions Ag^+ en argent métallique :

$$Cu^+ + Ag^+ = Cu^{++} + Ag\downarrow$$

La réaction s'effectue de la façon suivante.

* A la place de KCN, on peut employer une solution saturée de KBr, car $CuBr_2$ se transforme facilement en CuBr en oxydant la benzidine. Si on emploie KBr, il faut chauffer légèrement la tache.

a. On dépose sur une bande de papier-filtre une goutte de solution * de AgI dans KI.

b. On met au centre de la tache un capillaire contenant la solution étudiée et on l'y laisse quelques secondes.

c. On touche de nouveau la tache avec le capillaire contenant la solution de AgI dans KI.

d. On lave le centre de la tache à l'eau (v. p. 554, point 7).

e. On mouille la tache avec une goutte de solution de Na_3AsO_3; la couleur brune de l'iode disparaît.

f. On touche le centre de la tache avec l'extrémité d'un capillaire contenant une solution saturée de $AgNO_3$.

Le noircissement de la tache par suite du dépôt d'argent métallique indique la présence de Cu^{++} dans la solution étudiée. En l'absence de cet ion, on obtient une tache jaune clair de AgI.

Enfin, on peut recommander ** aussi une réaction à la touche fondée sur l'interaction de l'ion Cu^{++} avec l'ammoniaque et $K_4[Fe(CN)_6]$.

a. On dépose sur une bande de papier-filtre une goutte de solution concentrée de NH_4OH.

b. On met au centre de la tache une goutte de solution étudiée et encore une goutte d'ammoniaque. L'action de cette dernière précipite une série de cations sous forme d'hydroxydes qui restent au centre de la tache. Par contre, Cu^{++} diffuse à la périphérie de la tache sous forme d'ions complexes $[Cu(NH_3)_4]^{++}$.

c. On sèche la tache humide (pour éliminer l'ammoniaque et détruire le complexe donné avec l'ion cuivre) et on l'entoure avec un capillaire d'une solution de $K_4[Fe(CN)_6]$. Un anneau brun de $Cu_2[Fe(CN)_6]$ indique la présence de cuivre.

11. *Identification de l'ion* Bi^{+++}. A la différence des précédentes, la réaction à la touche décrite ci-après s'effectue dans une petite capsule de porcelaine et non sur du papier. On met dans cette capsule une goutte de solution étudiée, on ajoute un excès de KI. Il peut se former de l'iode libre par suite de l'oxydation de KI par les ions Cu^{++} ou Fe^{+++}. Pour l'éliminer, on évapore la solution à sec, on reprend le résidu sec par une goutte de solution de KI, on dilue avec 2 ou 3 gouttes d'eau et on chauffe à l'ébullition.

En présence d'ion Bi^{+++}, il se forme le complexe $K[BiI_4]$ hydrosoluble qui donne à la solution une coloration orange ou jaune caractéristique, ne disparaissant pas à chaud.

En présence d'ion Pb^{++}, il se forme un précipité jaune de PbI_2.

---

* On prépare cette solution sur un verre de montre en ajoutant à une goutte de solution de $AgNO_3$, goutte à goutte, une solution concentrée de KI, jusqu'à dissolution du précipité de AgI qui s'est initialement formé.

** Cette méthode a été élaborée par L. Orlova.

Pour reconnaître la couleur de la solution dans ce cas, on opère comme suit. On penche *légèrement* la capsule *avec précaution*; la solution s'écoule alors sur la paroi de la capsule, non couverte par le précipité, et sa couleur propre est nettement visible.

12. L'*identification des ions* Cd^{++} et Zn^{++}, d'après Tananaev, exige le recours à l'analyse systématique et se fait de la façon suivante.

Six gouttes de solution étudiée (qui peut contenir tous les cations des IIIème et IVème groupes analytiques étudiés précédemment) sont traitées sur un verre de montre par un excès d'ammoniaque (jusqu'à apparition d'une odeur forte) et légèrement chauffées. Une partie des cations précipite sous forme d'hydroxydes et une partie, à savoir les ions Ag^{+}, Cu^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} et Cd^{++}, reste en solution à l'état de complexes amminés.

Le précipité formé est séparé de la solution par filtration.

La *technique de la filtration* dans l'analyse à la touche est ordinairement la suivante. On plie en quatre une bande de papier-filtre de 2 à 3 mm de large et d'environ 1 cm de long, on la mouille avec une goutte d'eau et on la dépose sur un verre de montre à côté de la liqueur contenant le précipité. On met perpendiculairement à cette bande un capillaire aux bords bien droits sans appuyer fortement sur le papier et on pousse le papier dans la liqueur. On aspire ensuite avec la bouche la liqueur dans le capillaire. Avant d'arriver dans le capillaire, elle passe à travers les couches de papier sur lesquelles le précipité est entièrement retenu.

On introduit le filtrat dans une capsule de porcelaine, on évapore à sec et on calcine le résidu sec jusqu'à complète décomposition des sels ammoniacaux. On reprend le résidu de la calcination par quelques gouttes de HCl. On élimine l'excès de celui-ci en évaporant à sec *avec précaution* la liqueur, après quoi, on dissout les chlorures obtenus dans quelques gouttes d'eau. Si la solution analysée contenait des ions Ag^{+}, il reste après dissolution un trouble blanc dû à AgCl, qu'on sépare par filtration comme cela a été décrit ci-dessus.

On traite la solution obtenue par un excès de Na_2O_2 (jusqu'à réaction alcaline nette), on agite, on chauffe à ébullition et on dilue à environ 5 ml d'eau chaude. Au bout de 3 à 5 minutes, on sépare le précipité restant de la solution par filtration.

Par interaction de Na_2O_2 et de l'eau, il se forme NaOH qui précipite les hydroxydes de cuivre, de cobalt, de nickel et de cadmium. L'ion zinc reste dans la solution à l'état de zincate et peut être identifié par les réactions habituelles ci-après.

a. On traite une partie du filtrat par quelques gouttes d'une solution de Na_2S ou de $(NH_4)_2S$. En présence de zinc, il apparaît un trouble blanc dû à ZnS insoluble dans CH_3COOH, mais soluble dans HCl.

b. On acidule l'autre partie du filtrat par l'acide acétique et on l'attaque par une solution de $K_4[Fe(CN)_6]$; il se forme un précipité blanc de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$.

Pour identifier l'ion Cd^{++}, on lave le précipité obtenu lors de l'élimination de l'ion Zn^{++} par Na_2O_2 (après filtration) avec de l'eau chaude en décantant avec précaution. On le dissout à chaud dans quelques gouttes d'acide acétique, on filtre (si c'est nécessaire) et on neutralise par l'ammoniaque. On obtient ainsi des complexes amminés des cations correspondants. En ajoutant une solution de KCN (goutte à goutte jusqu'à disparition de la coloration), on transforme les complexes amminés en complexes cyanés.

Si on attaque maintenant la solution obtenue par une solution de Na_2S ou de $(NH_4)_2S$, seul $[Cd(CN)_4]^{--}$, le moins stable des complexes cyanés, donnera un précipité de sulfure. Ainsi, un trouble jaune de CdS, se rassemblant en granules par agitation, indique la présence de Cd^{++} dans la solution étudiée.

13. L'*identification des ions arsenic* se fait généralement dans l'analyse à la touche soit par réduction en AsH_3 en milieu alcalin ou acide (selon N. Tananaev), soit par réduction en As libre. Les réactions indiquées sous la forme dans laquelle elles sont employées en analyse à la touche ont été décrites précédemment (pp. 414-417).

Il faut noter seulement quelques faits.

a. La réduction en arsenic métallique permet d'identifier les composés de As en présence de tous les autres cations, qu'il soit à l'état de As^{III} ou de As^{V}.

b. La réduction en AsH_3 par l'aluminium ou le zinc métalliques en milieu alcalin ne réussit qu'avec les composés de As^{III}.

c. La réduction en AsH_3 par le magnésium (ou le zinc) en milieu acide est masquée par la présence d'antimoine.

14. *Identification des ions étain.* On met sur du papier une goutte de solution d'un réactif * formé de $Hg(NO_3)_2$ et de $AgNO_3$, puis une goutte de solution étudiée. En présence d'ion Sn^{++}, il apparaît une tache noire par suite de la réduction des ions Ag^+ en argent métallique. Nous avons déjà utilisé cette réaction pour l'identification de l'ion Hg^{++} par l'analyse à la touche (v. point 9).

Une autre réaction d'identification des ions étain est fondée sur ce qui suit. Un excès de $HgCl_2$ réagit avec $SnCl_2$ en solution acide selon l'équation

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4$$

* Préparation du réactif: une solution aqueuse saturée de $Hg(NO_3)_2$ additionnée de 2 ou de 3 gouttes d'acide nitrique. On introduit dans la solution obtenue une quantité de $AgNO_3$ solide nécessaire pour avoir une solution à 20 %. Le réactif est instable et doit être préparé au fur et à mesure des besoins.

Mais si $SnCl_2$ se trouve en grand excès par rapport à $HgCl_2$, ce dernier se réduit en mercure métallique. En solution alcaline, la réduction à l'état de mercure métallique peut se produire en présence de quantités infimes d'ions Sn^{++}. L'alcalinité de la solution nécessaire pour cette réaction peut être obtenue même en ajoutant une base aussi faible que l'aniline $C_6H_5NH_2$. Cela permet de distinguer l'ion Sn^{++} de l'ion Sb^{++++} qui ne réduit l'ion Hg^{++} en mercure métallique qu'en présence de bases plus fortes (mais non par l'aniline).

La réaction se fait comme suit.

a. On imprègne une bande de papier-filtre d'une solution de $HgCl_2$ et on sèche.

b. On met sur ce papier une goutte de solution étudiée (pas trop acide), puis une goutte d'aniline. En présence de Sn^{++}, il apparaît une tache noire de mercure métallique. Cette réaction est extrêmement sensible et permet d'identifier l'ion Sn^{++} en présence d'ions de tous les autres éléments.

Toutes les réactions données sont fondées sur l'action réductrice des ions Sn^{++}. C'est pourquoi, si l'étain est présent dans la solution à l'état d'ions Sn^{++++}, il faut les réduire en Sn^{++}. On opère de la façon suivante. On dépose sur un verre de montre une goutte de solution étudiée et 2 ou 3 gouttes d'acide chlorhydrique et on y jette une grenaille de magnésium. Il se produit la réaction

$$Sn^{++++} + Mg = Sn^{++} + Mg^{++}$$

Si le milieu n'est pas assez acide, la réduction peut aller jusqu'à la formation d'étain métallique qui précipite sous forme d'une masse spongieuse grise. Dans ce cas, il faut ajouter encore 2 ou 3 gouttes de HCl et l'étain se dissout rapidement. C'est avec la solution ainsi obtenue qu'on effectue les réactions décrites ci-dessus.

15. *Identification de l'ion* Sb^{+++}. On met sur un morceau de feuille d'étain 2 ou 3 gouttes de solution acide et on laisse reposer. En présence d'ions antimoine, on obtient une tache noire ou brune d'antimoine métallique. La réaction est gênée par la présence d'une série de cations tels que Bi^{+++}, Ag^{+}, Pb^{++}, etc., car se trouvant à droite de l'étain dans la série des tensions, ils sont aussi réduits par lui en métaux libres.

On peut également identifier l'ion Sb^{+++} en faisant agir sur une goutte de solution de $SbCl_3$ déposée sur du papier une goutte de solution de phosphomolybdate de sodium. Il apparaît une coloration bleue par suite de la réduction de Mo^{VI} en composés de valence inférieure.

L'ion Sn^{++} donne la même coloration. Mais, selon N. Tananaev, on peut mettre en évidence l'antimoine par cette réaction, même en présence de Sn^{++} (comme de tous les autres cations) si on opère de la façon suivante. On met sur une bande de papier une goutte de solu-

tion concentrée d'ammoniaque, puis une goutte de solution étudiée et encore une goutte d'ammoniaque. $Sn(OH)_2$, $Sn(OH)_4$, $Sb(OH)_3$ et d'autres hydroxydes précipitent au centre de la tache. On appuie sur le précipité l'extrémité d'un capillaire rempli d'acide acétique concentré dans lequel $Sn(OH)_2$ se dissout et les ions Sn^{++} se diffusent à la périphérie. On met alors sur le précipité un capillaire contenant une solution de $HgCl_2$ et les ions Sn^{++} restés au centre de la tache sont oxydés en ions Sn^{++++} par les ions Hg^{++}. Après quoi, on fait passer à travers toute la tache (par le centre) un capillaire contenant de l'acide chlorhydrique, puis, en suivant la même ligne, un capillaire contenant la solution de phosphomolybdate de sodium. En présence de Sb^{+++}, le centre de la tache bleuit. Si la solution contenait des ions Sn^{++}, deux bandes bleues apparaissent à la périphérie de la tache. Naturellement, *il doit rester une zone incolore entre elles et la tache centrale* pour bien démontrer que les ions Sn^{++} sont complètement éliminés du centre de la tache.

APPENDICE

I. Réactifs de l'analyse qualitative

Les réactifs du commerce se distinguent selon leur degré de pureté comme: 1) techniques; 2) purifiés; 3) purs; 4) purs pour analyse; 5) chimiquement purs. Ce sont les réactifs chimiquement purs qui contiennent le moins d'impuretés. Pour la plupart des analyses, on peut utiliser des réactifs purs ou purs pour analyse, mais il y a des cas où il faut utiliser des réactifs chimiquement purs.

On trouvera ci-après les réactifs et leurs solutions utilisées en analyse qualitative, ainsi que des indications sur leur préparation.

A. Solutions d'acides

Nom et formule	Densité relative à 20° g/cm³	Normalité (approx.)	Teneur en poids (en %)	Indications pour la préparation
Acides minéraux				
Chlorhydrique HCl				
concentré . . .	1,19	12	37,23	
dilué	—	2	7,15	Mélanger 836 ml d'eau et 167 ml de HCl de densité relative 1,19
Nitrique HNO_3				
concentré . . .	1,42	16	69,80	
dilué	1,2	6	32,36	Mélanger HNO_3 concentré de densité relative 1,42 avec un égal volume d'eau distillée
Sulfurique H_2SO_4				
concentré . . .	1,84	36	95,60	
dilué . .	—	2	9,25	Ajouter lentement à 945 ml d'eau 55 ml de H_2SO_4 de densité relative 1,84 en agitant constamment
Acides organiques				
Acétique CH_3COOH				
concentré . . .	1,05	17	99,5	
dilué	—	2	12,10	Mélanger 116 ml d'acide acétique concentré avec 884 ml d'eau
Tartrique $H_2C_4H_4O_6$	—	2	—	Dissoudre 150 g d'acide tartrique dans une faible quantité d'eau et compléter à 1 litre

B. Solutions de bases

Nom et formule	Normalité (approximative)	Indication pour la préparation
Ammoniaque NH_4OH concentrée (25-27 % de NH_3, densité relative 0,9)	13	—
diluée	2	Mélanger 687 ml d'eau et 133 ml d'ammoniaque concentrée de densité relative 0,9
Eau de baryte $Ba(OH)_2$	0,4	Solution saturée (contient 63 g de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ par litre)
Eau de chaux $Ca(OH)_2$	0,05	Solution saturée (contient 1,3 g de CaO par litre)
Potasse caustique KOH	2	Dissoudre 112 g de KOH dans l'eau et diluer à 1 litre
Soude caustique NaOH concentrée	6	Dissoudre 240 g de NaOH dans l'eau et diluer à 1 litre
diluée	2	Dissoudre 80 g de NaOH dans l'eau et diluer à 1 litre

C. Solutions de sels ammoniacaux

Acétate d'ammonium CH_3COONH_4	4	Dissoudre 300 g de sel du commerce dans l'eau et diluer à 1 litre
Carbonate d'ammonium $(NH_4)_2CO_3$ (réactif général du deuxième groupe des cations)	2	Dissoudre 96 g de sel du commerce pulvérisé dans 1 litre de solution 2 N de NH_4OH
Carbonate d'ammonium (réactif pour la recherche de Cl^-) . . .	2,5	Dissoudre 140 g de sel du commerce dans 860 ml d'eau

Nom et formule	Normalité (approximative)	Indication pour la préparation
Chlorure d'ammonium NH_4Cl . .	1	Dissoudre 54 g de sel dans l'eau et diluer à 1 litre
Idem (solution saturée)	—	Dissoudre 290 g de sel dans 1 litre d'eau et filtrer la solution
Fluorure d'ammonium NH_4F . .	—	Solution aqueuse saturée de sel du commerce
Molybdate d'ammonium $(NH_4)_2MoO_4$ *	—	Dissoudre 50 g de sel du commerce à chaud dans 500 ml d'eau et diluer à 1 litre
Nitrate d'ammonium NH_4NO_3	2,5	Dissoudre 200 g de sel dans l'eau et diluer à 1 litre
Oxalate d'ammonium $(NH_4)_2C_2O_4$	0,5	Dissoudre 35 g de sel dans l'eau et diluer à 1 litre
Persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$	0,5	Dissoudre 57 g de sel dans l'eau et diluer à 1 litre
Sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$	—	Dissoudre 50 g de sel dans 100 ml d'eau chaude. Filtrer après refroidissement
Sulfure d'ammonium $(NH_4)_2S$ . .	6	Faire passer le courant de H_2S dans 200 ml de solution concentrée de NH_4OH jusqu'à ce que l'absorption du gaz cesse. Ajouter ensuite encore 200 ml de NH_4OH concentré et diluer à 1 litre
Thiocyanate d'ammonium NH_4CNS	0,5	Dissoudre 38 g de sel dans l'eau et diluer à 1 litre
Thiocyanate d'ammonium NH_4CNS (pour la recherche de Co^{++}) . .	—	Solution aqueuse saturée de sel du commerce

* On utilise cette solution dans l'étude des réactions de l'ion MoO_4^{--}. La préparation du « réactif molybdique » est décrite plus loin (point E).

D. Solutions d'autres sels

Nom et formule	Masse moléculaire	Concentration normale	Concentration g/l *	Observations
Aluminium				
chlorure de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	241,4	0,5	40,2	
Antimoine (III)				
chlorure de $SbCl_3$	228,1	0,5	38,0	Dissoudre dans HCl (1 : 1)
Argent				
nitrate de $AgNO_3$	169,9	0,1	17,0	
Baryum				
chlorure de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	244,3	0,5	61,1	
Bismuth				
nitrate de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	85,1	0,5	80,6	Dissoudre en présence de HNO_3
Cadmium				
nitrate de $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	308,5	0,5	77,1	
Calcium				
nitrate de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	236,2	0,5	59,0	
sulfate hydraté de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	172,2	0,03	2	Solution saturée
Chrome (III)				
chlorure de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$	266,5	0,5	44,4	
Cobalt				
nitrate de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291,1	0,5	72,8	
Cuivre				
nitrate de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241,6	0,5	60,4	
Etain (II)				
chlorure de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	225,6	0,5	56,4	Dissoudre en présence de HCl
Etain (IV)				
chlorure de $SnCl_4 \cdot 5H_2O$	350,6	0,5	43,8	
Fer (III)				
chlorure de $FeCl_2 \cdot 6H_2O$	270,3	0,5	45,0	
Magnésium				
chlorure de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203,3	0,5	50,8	
Manganèse				
nitrate de $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	287,0	0,5	71,7	
Mercure (I)				
nitrate de $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	561,3	0,2	56,1	
Mercure (II)				
chlorure de $HgCl_2$	271,5	0,2	27,2	
Nickel				
nitrate de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290,8	0,5	72,7	
Plomb				
acétate de $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$	379,3	0,5	95,0	
nitrate de $Pb(NO_3)_2$	331,2	0,5	82,8	
Potassium				
bromure de KBr	119,0	0,5	59,5	
chlorure de KCl	74,6	0,5	37,3	
chromate de K_2CrO_4	194,2	0,5	48,5	

* La quantité de grammes de sel indiquée dans cette colonne est dissoute dans un petit volume d'eau, puis on complète la solution à 1 litre.

Suite

Nom et formule	Masse moléculaire	Concentration normale	Concentration g/l *	Observations
dichromate de $K_2Cr_2O_7$	294,2	1,5	73,5	
ferricyanure de $K_3[Fe(CN)_6]$	329,2	1	109,7	
ferrocyanure de $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$	422,4	1	105,6	
iodure de KI	166,0	0,5	83,0	
nitrate de KNO_3	101,1	0,5	50,5	
nitrite de KNO_2	85,1	0,5	42,5	
permanganate de $KMnO_4$	158,0	0,5	15,8	
Sodium				
acétate de CH_3COONa	136,1	1	136,1	
arsénite de Na_3AsO_3	191,9	0,5	32,0	
borate de $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$ (solution saturée)	381,4	0,14	26,5	
carbonate de Na_2CO_3	106,0	0,5	26,5	
Idem	106,0	3,0	159,0	
chlorure de NaCl	58,5	0,5	29,3	
hydrogénoarséniate de $Na_2HAsO_4 \times 12H_2O$	402,2	0,5	67	
hydrogénotartrate de $NaHC_4H_4O_6$	172,1	1	172,1	
nitrate de $NaNO_3$	85,0	0,5	42,5	
nitrite de $NaNO_2$	69,0	0,5	34,5	
phosphate acide de $Na_2HPO_4\cdot 12H_2O$	358,2	0,5	59,7	
sulfate de $Na_2SO_4\cdot 10H_2O$	322,2	0,5	85,6	
sulfite de $Na_2SO_3\cdot 7H_2O$	252,2	0,5	63,0	
thiosulfate de $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$	248,2	0,5	62,0	
Strontium				
nitrate de $Sr(NO_3)_2$	211,6	0,5	52,9	
Zinc				
nitrate de $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	297,5	0,5	74,4	

E. Réactifs spéciaux

Réactif	Indications sur la préparation
Acétate d'uranyle	Solution saturée dans CH_3COOH à 30 %
Acétate de zinc-uranyle	a) Dissoudre 10 g d'acétate d'uranyle $UO_2(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$ et 6 g d'acide acétique à 30 % dans 50 ml d'eau distillée b) Dissoudre 30 g d'acétate de zinc $Zn(CH_3COO)_2 \times 2H_2O$ et 3 g d'acide acétique à 30 % dans 50 ml d'eau distillée
Acide chromotropique	Solution aqueuse à 5 %
Acide phosphomolybdique	Solution aqueuse à 5 %
Acide sulfanilique	Dissoudre 0,5 g de substance dans 150 ml de solution 2 N d'acide acétique
Alizarine	Solution saturée dans l'alcool à 95 %
Aluminon	Dissoudre 1 g de substance dans 1 litre d'eau

Suite

Réactif	Indications sur la préparation
Amidon (empois d')	Broyer 1 g d'amidon dans un peu d'eau froide. Verser la bouillie liquide obtenue dans 100 ml d'eau bouillante, faire bouillir quelques minutes, puis tiédir
Benzidine	Solution saturée dans l'acide acétique à 30 %
Brome (eau de)	Solution aqueuse saturée de brome
Chlorhydrate d'aniline	Mélanger d'égaux volumes d'aniline et de HCl concentré (densité relative 1,19)
Chlorure de cobalt (pour la recherche de l'ion Zn^{++})	Solution à 0,02 % dans une solution 0,5 N de HCl
Chlorure de manganèse (II)	Solution saturée de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ dans HCl concentré (densité relative 1,19)
Cobaltinitrite de sodium	Dissoudre 21 g de $NaNO_2$ chimiquement pur et 29 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dans 50 ml d'eau distillée et acidifier par 1 ml de CH_3COOH à 80 %. Laisser reposer au moins 24 heures. Filtrer et diluer à 100 ml avec de l'eau
Dihydrogénoantimoniate de potassium	Dissoudre 22 g de KH_2SbO_4 dans 1 litre d'eau à chaud. Faire bouillir le mélange 3 à 5 minutes jusqu'à ce que tout le sel soit dissous. Refroidir brusquement la solution et ajouter 35 ml de solution 6 N de KOH. Laisser reposer jusqu'au lendemain et filtrer
Diméthylglyoxime (réactif de Tchougaev)	Dissoudre 10 g de substance dans 1 litre d'alcool à 95 % (on peut aussi utiliser une solution ammoniacale à 1 % de diméthylglyoxime)
Diphénylamine	Dissoudre 1 g de substance dans 100 ml de H_2SO_4 concentré (densité relative 1,84)
Diphénylcarbazide	Dissoudre 1 g de substance dans 100 ml d'alcool à 95 %
Dipicrylamine	Chauffer à l'ébullition 10 g de substance avec 100 ml de solution 1 N de Na_2CO_3 et diluer à 1 litre. Filtrer après refroidissement
Dithizone	Dissoudre 0,01 g de substance dans 100 ml de CCl_4 ou $CHCl_3$
Eau oxygénée (solution à 3 %)	Diluer 10 ml de H_2O_2 à 30 % à 100 ml d'eau
Fuchsine	Solution aqueuse à 0,1 %
Glycérol	Mélanger du glycérol avec son volume d'eau
Hydroxyquinoléine	Dissoudre 2,5 g de substance dans 100 ml d'acide acétique à 6 %
Hydroxyquinoléine et iodure de potassium (réactif des ions bismuth et antimoine)	Dissoudre 2 g d'hydroxyquinoléine dans 4 ml d'acide chlorhydrique 12 N, ajouter 80 ml d'eau et 4 g de KI, puis diluer la solution à 100 ml
Iode (eau iodée)	Dissoudre 1,3 g d'iode et 3 g de KI dans la plus petite quantité possible d'eau et diluer à 1 litre (avec de l'eau)
Magnésienne (mixture) $MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$	Dissoudre 100 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et 100 g de NH_4Cl dans l'eau, ajouter 50 ml de NH_4OH concentré et diluer à 1 litre avec de l'eau

Suite

Réactif	Indications sur la préparation
Mercurithiocyanate d'ammonium	Dissoudre 8 g de $HgCl_2$ et 9 g de NH_4CNS dans 100 ml d'eau
Molybdique (réactif)	Dissoudre 150 g de molybdate d'ammonium du commerce dans 1 litre d'eau distillée et verser la solution obtenue dans 1 litre de HNO_3 de densité relative 1,2 (pas le contraire!). Il se forme d'abord un précipité blanc d'acide molybdique qui se dissout ensuite. Laisser reposer la solution 48 heures puis décanter (s'il s'est formé un précipité)
Morin	Solution saturée dans l'alcool à 20 %
α-Naphtylamine	Faire bouillir 0,3 g de α-naphtylamine avec 20 ml d'eau et ajouter à la solution incolore 150 ml de solution 2 N de CH_3COOH
Nitrate d'argent en solution ammoniacale (pour la recherche de Cl^-)	Dissoudre 1,7 g d'$AgNO_3$, 25 g de KNO_3 et 17 ml de NH_4OH concentré dans l'eau et diluer à 1 litre
Nitrate de lanthane	Dissoudre 50 g de sel dans 1 litre d'eau
Nitrate de zirconyle (réactif de l'ion F^-)	Dissoudre 0,1 g de substance dans 20 ml de HCl concentré et diluer la solution à 100 ml
p-Nitrobenzèneazorésorcinol	Dissoudre 0,001 g de substance dans 100 ml de solution 2 N de NaOH
Nitroprussiate de sodium	Dissoudre 3 g de substance dans 100 ml d'eau
α-Nitroso-β-naphtol (réactif d'Ilinski)	Dissoudre 1 g de substance à chaud dans 20 ml d'eau en ajoutant 1 ml de solution 2 N de NaOH; filtrer et diluer le filtrat limpide à 200 ml
Réactif de Nessler	Dissoudre 115 g de HgI_2 et 80 g de KI dans une quantité suffisante d'eau et porter à 500 ml. Ajouter 500 ml de solution 6 N de NaOH et décanter si un précipité s'est formé au repos. Conserver le réactif à l'obscurité
Réactif pour l'ion K^+ $Na_2PbCu(NO_2)_6$	Dissoudre 2 g de $NaNO_2$ ne contenant pas de sel de potassium, 0,9 g de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ et 1,6 g de $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ dans 15 ml d'eau distillée préalablement acidifiés par 0,2 ml de CH_3COOH à 30 %. Il faut renouveler fréquemment la solution et la conserver dans un flacon avec bouchon à l'émeri
Rhodamine B	Dissoudre 0,01 g de substance dans 100 ml d'eau
Sulfate de titane (IV)	Fondre 10 g de TiO_2 avec 60 g de $KHSO_4$. Après refroidissement, reprendre la masse fondue avec H_2SO_4 concentré (densité relative 1,84) et épuiser avec de l'eau. Diluer la solution à 2 litres
Sulfure de sodium (réactif général du V ème groupe des cations)	Dissoudre 480 g de $Na_2S \cdot 9H_2O$ et 40 g de NaOH dans 1 litre d'eau
Tampon formique	Mélanger 100 ml d'acide formique concentré (23 N) avec 3,2 ml de solution concentrée (13 N) de NH_4OH
Tartromolybdique (réactif pour l'ion PO_4^{---})	Dissoudre 5 g de molybdate d'ammonium du commerce dans 100 ml d'eau froide et ajouter à 35 ml de HNO_3 (densité relative 1,2). Dissoudre dans la solution obtenue 20 g d'acide tartrique

Suite

Réactif	Indications sur la préparation
Tungstate de sodium	Chauffer à l'ébullition 50 g d'acide tungstique avec 200 ml de solution 2 N de NaOH. Après dissolution, diluer à 1,5 litre
Vanadate de sodium	Faire bouillir 100 g de vanadate d'ammonium NH_4VO_3 avec 200 ml de solution 2 N de NaOH. Après refroidissement, diluer à 7 litres avec de l'eau

II. Degré de dissociation des acides, bases et sels en solution aqueuse (à 18° *).

Electrolyte	Formule	Degré de dissociation %	
		en solution 1 N	en solution 0,1 N
1. Acides			
Acétique	CH_3COOH	0,4	1,3
Borique	H_3BO_3	—	0,01
Bromhydrique	HBr	—	90
Carbonique	H_2CO_3	—	0,17
Chlorhydrique	HCl	78	91
Cyanhydrique	HCN	—	0,007
Fluorhydrique	HF	—	15
Iodhydrique	HI	—	90
Nitrique	HNO_3	82	92
Oxalique	$H_2C_2O_4$	—	31
Phosphorique	H_3PO_4	—	26
Sulfureux	H_2SO_3	—	20
Sulfurique	H_2SO_4	51	58 **
Sulfhydrique	H_2S	—	0,07
Tartrique	$H_2C_4H_4O_6$	—	13
2. Bases			
Ammoniaque	NH_4OH	0,4	1,3
Potasse caustique	KOH	77	89
Soude caustique	NaOH	73	84
3. Sels			
Type Me^+A^-, par ex. KCl, $NaNO_3$	—	— ***	86
Type $Me_2^+A^{--}$ ou $Me^{++}A_2^-$, par ex. K_2SO_4, $BaCl_2$	—	—	73
Type $Me_3^+A^{---}$ ou $Me^{+++}A_3^-$, par ex. $K_3[Fe(CN)_6]$, $AlCl_3$	—	—	65
Type $Me^{++}A^{--}$, par ex. $CuSO_4$	—	—	40

* Pour les électrolytes forts, les chiffres donnés ici représentent les « degrés de dissociation apparents » déterminés d'après la conductibilité électrique de la solution (§ 13).

** Pour les di et polyacides, les chiffres se rapportent au premier stade d'ionisation.

*** Les degrés de dissociation apparents des divers sels d'un même type en solution 1 N diffèrent assez fortement les uns des autres. Aussi ne sont-ils pas donnés ici. En voici quelques exemples : KCl 75 % ; NaCl 67 % ; KNO_3 64 % ; CH_3COONa 53 % ; K_2SO_4 53 % ; Na_2SO_4 45 %, etc.

III. Constantes de dissociation et pK de quelques électrolytes faibles

Electrolyte	Constantes de dissociation K	pK = – log K	Electrolyte	Constantes de dissociation K	pK = – log K
			ACIDES		
			Minéraux		
Arsénieux H_3AsO_3			Iodique HIO_3	$1,67 \cdot 10^{-1}$	0,78
1re ionisation	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24	Nitreux HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	3,40
2e ionisation	$3 \cdot 10^{-14}$	13,52	Orthoarsénique H_3AsO_4		
Borique H_3BO_3			1re ionisation	$5,62 \cdot 10^{-3}$	2,25
1re ionisation	$5,70 \cdot 10^{-10}$	9,24	2e ionisation	$1,70 \cdot 10^{-7}$	6,77
			3e ionisation	$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Carbonique H_2CO_3			Orthophosphorique H_3PO_4		
1re ionisation	$4,31 \cdot 10^{-7}$	6,37	1re ionisation	$7,51 \cdot 10^{-3}$	2,12
2e ionisation	$5,61 \cdot 10^{-11}$	10,25	2e ionisation	$6,23 \cdot 10^{-8}$	7,21
			3e ionisation	$2,2 \cdot 10^{-13}$	12,67
Chromique H_2CrO_4			Sulfhydrique H_2S		
1re ionisation	$1,8 \cdot 10^{-1}$	0,75	1re ionisation	$5,7 \cdot 10^{-8}$	7,24
2e ionisation	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50	2e ionisation	$1,2 \cdot 10^{-15}$	14,92
Cyanhydrique HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$	9,14	Sulfureux H_2SO_3		
Eau H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74	1re ionisation	$1,30 \cdot 10^{-2}$	1,89
Eau oxygénée H_2O_2	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,62	2e ionisation	$5 \cdot 10^{-6}$	5,30
Fluorhydrique H_2F_2	$7,4 \cdot 10^{-4}$	3,13			

Electrolyte	Constantes de dissociation K	pK = — log K	Electrolyte	Constantes de dissociation K	pK = — log K
			Organiques		
Acétique CH_3COOH	$1,86 \cdot 10^{-5}$	4,73	Oxalique $H_2C_2O_4$		
Citrique $H_3C_6H_5O_7$			1re ionisation	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23
1re ionisation	$8,4 \cdot 10^{-4}$	3,08	2e ionisation	$6,4 \cdot 10^{-5}$	4,19
2e ionisation	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74	Succinique $H_2C_4H_4O_4$		
3e ionisation	$4 \cdot 10^{-6}$	5,40	1re ionisation	$6,9 \cdot 10^{-5}$	4,16
Formique HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75	2e ionisation	$2,5 \cdot 10^{-6}$	5,61
			Tartrique $H_2C_4H_4O_6$		
			1re ionisation	$1,04 \cdot 10^{-3}$	2,98
			2e ionisation	$4,55 \cdot 10^{-5}$	4,34
			BASES		
Minérales			**Organiques**		
Ammoniaque NH_4OH	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75	Aniline $C_6H_5NH_2$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40
Baryte $Ba(OH)_2$			Benzidine $(NH_2C_6H_4)_2$		
2e ionisation	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64	1re ionisation	$9,3 \cdot 10^{-10}$	9,03
Chaux, hydroxyde $Ca(OH)_2$			2e ionisation	$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,25
2e ionisation	$3 \cdot 10^{-2}$	1,50	Ethylamine $C_2H_5NH_2$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	3,25
Eau H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74	Pyridine C_5H_5N	$2,04 \cdot 10^{-9}$	8,69
Plomb, hydroxyde $Pb(OH)_2$			Quinoléine C_9H_7N	$1 \cdot 10^{-9}$	9,00
1re ionisation	$9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02			
2e ionisation	$3 \cdot 10^{-8}$	7,52			

IV. Solubilité et produit de solubilité de quelques électrolytes peu solubles (à la température ambiante)

Formule de l'électrolyte	Produit des concentrations des ions	Valeur numérique	
		des produits de solubilité Ps	de la solubilité mole/l
	Hydroxydes		
$AgOH$	$[Ag^+]\cdot[OH^-]$	$2\cdot10^{-8}$	$1,4\cdot10^{-4}$
$Al(OH)_3$	$[Al^{+++}[\cdot[OH^-]^3$	$1,9\cdot10^{-33}$	$2,9\cdot10^{-9}$
$Cd(OH)_2$	$[Cd^{++}]\cdot[OH^-]^2$	$1,2\cdot10^{-14}$	$1,4\cdot10^{-5}$
$Cr(OH)_3$	$[Cr^{+++}]\cdot[OH^-]^3$	$5,4\cdot10^{-31}$	$1,2\cdot10^{-8}$
$Cu(OH)_2$	$[Cu^{++}]\cdot[OH^-]^2$	$5,6\cdot10^{-20}$	$2,4\cdot10^{-7}$
$Fe(OH)_2$	$[Fe^{++}]\cdot[OH^-]^2$	$4,8\cdot10^{-16}$	$4,9\cdot10^{-6}$
$Fe(OH)_3$	$[Fe^{+++}]\cdot[OH^-]^3$	$3,8\cdot10^{-38}$	$1,9\cdot10^{-10}$
$Mg(OH)_2$	$[Mg^{++}]\cdot[OH^-]^2$	$5\cdot10^{-12}$	$1,1\cdot10^{-4}$
$Mn(OH)_2$	$[Mn^{++}]\cdot[OH^-]^2$	$4\cdot10^{-14}$	$2,1\cdot10^{-5}$
$Ni(OH)_2$	$[Ni^{++}]\cdot[OH^-]^2$	$6,3\cdot10^{-16}$	$5,4\cdot10^{-6}$
$Co(OH)_2$	$[Co^{++}]\cdot[OH^-]^2$	$2,0\cdot10^{-16}$	$3,7\cdot10^{-6}$
$Sb(OH)_3$	$[Sb^{+++}]\cdot[OH^-]^3$	$4\cdot10^{-42}$	$2\cdot10^{-11}$
$Sn(OH)_2$	$[Sn^{++}]\cdot[OH^-]^2$	$5\cdot10^{-26}$	$2,3\cdot10^{-9}$
$Zn(OH)_2$	$[Zn^{++}]\cdot[OH^-]^2$	$1\cdot10^{-17}$	$1,4\cdot10^{-6}$
	Sulfures		
Ag_2S	$[Ag^+]^2\cdot[S^{--}]$	$1,6\cdot10^{-49}$	$3,5\cdot10^{-17}$
Bi_2S_3	$[Bi^{+++}]^2\cdot[S^{--}]^3$	$1,6\cdot10^{-72}$	$1,7\cdot10^{-15}$
CdS	$[Cd^{++}]\cdot[S^{--}]$	$3,6\cdot10^{-29}$	$6\cdot10^{-15}$
CoS_α	$[Co^{++}]\cdot[S^{--}]$	$7\cdot10^{-23}$	$8,4\cdot10^{-12}$
CoS_β	$[Co^{++}]\cdot[S^{--}]$	$2\cdot10^{-27}$	$4,5\cdot10^{-14}$
CuS	$[Cu^{++}]\cdot[S^{--}]$	$8,5\cdot10^{-45}$	$9,2\cdot10^{-23}$
Cu_2S	$[Cu^+]^2\cdot[S^{--}]$	$2,6\cdot10^{-49}$	$4,1\cdot10^{-27}$
FeS	$[Fe^{++}]\cdot[S^{--}]$	$3,7\cdot10^{-19}$	$6,1\cdot10^{-10}$
HgS	$[Hg^{++}]\cdot[S^{--}]$	$4\cdot10^{-53}$	$6,3\cdot10^{-27}$
MnS	$[Mn^{++}]\cdot[S^{--}]$	$1,4\cdot10^{-15}$	$3,7\cdot10^{-8}$
PbS	$[Pb^{++}]\cdot[S^{--}]$	$1,1\cdot10^{-29}$	$3,3\cdot10^{-15}$
SnS	$[Sn^{++}]\cdot[S^{--}]$	$1,0\cdot10^{-28}$	$1,0\cdot10^{-14}$
NiS_α	$[Ni^{++}]\cdot[S^{--}]$	$3\cdot10^{-21}$	$5,5\cdot10^{-11}$
NiS_γ	$[Ni^{++}]\cdot[S^{--}]$	$2\cdot10^{-28}$	$1,4\cdot10^{-14}$
ZnS	$[Zn^{++}]\cdot[S^{--}]$	$1,2\cdot10^{-23}$	$3,5\cdot10^{-12}$

Suite

Formule de l'électrolyte	Produit des concentrations des ions	Valeur numérique	
		des produits de solubilité Ps	de la solubilité mole/l
	Chlorures		
$AgCl$	$[Ag^+]\cdot[Cl^-]$	$1,6\cdot10^{-10}$	$1,2\cdot10^{-5}$
Hg_2Cl_2	$[Hg_2^{++}]\cdot[Cl^-]^2$	$1,1\cdot10^{-18}$	$6,5\cdot10^{-7}$
$PbCl_2$	$[Pb^{++}]\cdot[Cl^-]^2$	$2,4\cdot10^{-4}$	$3,9\cdot10^{-2}$
	Bromures		
$AgBr$	$[Ag^+]\cdot[Br^-]$	$7,7\cdot10^{-13}$	$8,8\cdot10^{-7}$
Hg_2Br_2	$[Hg_2^{++}]\cdot[Br^-]^2$	$5,2\cdot10^{-23}$	$2,8\cdot10^{-8}$
$PbBr_2$	$[Pb^{++}]\cdot[Br^-]^2$	$7,4\cdot10^{-5}$	$2,6\cdot10^{-2}$
	Iodures		
AgI	$[Ag^+]\cdot[I^-]$	$1,5\cdot10^{-16}$	$1,2\cdot10^{-8}$
Hg_2I_2	$[Hg_2^{++}]\cdot[I^-]^2$	$4,5\cdot10^{-29}$	$2,2\cdot10^{-10}$
PbI_2	$[Pb^{++}]\cdot[I^-]^2$	$8,7\cdot10^{-9}$	$1,3\cdot10^{-3}$
CuI	$[Cu^+]\cdot[I^-]$	$1,1\cdot10^{-12}$	$1,05\cdot10^{-4}$
	Sulfates		
Ag_2SO_4	$[Ag^+]^2\cdot[SO_4^{--}]$	$7,7\cdot10^{-5}$	$2,6\cdot10^{-2}$
$BaSO_4$	$[Ba^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$	$1,1\cdot10^{-10}$	$1,05\cdot10^{-5}$
$CaSO_4\cdot2H_2O$	$[Ca^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$	$6,1\cdot10^{-5}$	$7,8\cdot10^{-3}$
$PbSO_4$	$[Pb^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$	$2,2\cdot10^{-8}$	$1,5\cdot10^{-4}$
$SrSO_4$	$[Sr^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$	$2,8\cdot10^{-7}$	$5,3\cdot10^{-4}$
Hg_2SO_4	$[Hg_2^{++}]\cdot[SO_4^{--}]$	$6,3\cdot10^{-7}$	$7,9\cdot10^{-4}$
	Carbonates		
Ag_2CO_3	$[Ag^+]^2\cdot[CO_3^{--}]$	$6,1\cdot10^{-12}$	$1,15\cdot10^{-4}$
$BaCO_3$	$[Ba^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$8\cdot10^{-9}$	$8,9\cdot10^{-5}$
$CaCO_3$	$[Ca^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$4,8\cdot10^{-9}$	$6,9\cdot10^{-5}$
$MgCO_3$	$[Mg^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$1,0\cdot10^{-5}$	$3,2\cdot10^{-3}$
$SrCO_3$	$[Sr^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$1,6\cdot10^{-9}$	$4\cdot10^{-5}$
$CdCO_3$	$[Cd^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$2,5\cdot10^{-14}$	$1,5\cdot10^{-7}$
$PbCO_3$	$[Pb^{++}]\cdot[CO_3^{--}]$	$1,5\cdot10^{-13}$	$3,9\cdot10^{-7}$

Suite

Formule de l'électrolyte	Produit des concentrations des ions	Valeur numérique	
		des produits de solubilité Ps	de la solubilité mole/l
	Oxalates		
$BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	$[Ba^{++}] \cdot [C_2O_4^{--}]$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-4}$
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$[Ca^{++}] \cdot [C_2O_4^{--}]$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
MgC_2O_4	$[Mg^{++}] \cdot [C_2O_4^{--}]$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$
PbC_2O_4	$[Pb^{++}] \cdot [C_2O_4^{--}]$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$
$SrC_2O_4 \cdot H_2O$	$[Sr^{++}] \cdot [C_2O_4^{--}]$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
ZnC_2O_4	$[Zn^{++}] \cdot [C_2O_4^{--}]$	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$
	Chromates		
Ag_2CrO_4	$[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{--}]$	$9 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$BaCrO_4$	$[Ba^{++}] \cdot [CrO_4^{--}]$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$PbCrO_4$	$[Pb^{++}] \cdot [CrO_4^{--}]$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
$SrCrO_4$	$[Sr^{++}] \cdot [CrO_4^{--}]$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$
	Phosphates		
Ag_3PO_4	$[Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{---}]$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$MgNH_4PO_4$	$[Mg^{++}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{---}]$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$[Pb^{++}]^3 \cdot [PO_4^{---}]^2$	$1,5 \cdot 10^{-32}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
	Sels d'acides divers		
$AgBrO_3$	$[Ag^+] \cdot [BrO_3^-]$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
$AgCNS$	$[Ag^+] \cdot [CNS^-]$	$1,16 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
$Ag_4[Fe(CN)_6]$	$[Ag^+]^4 \cdot [Fe(CN)_6^{----}]$	$1,5 \cdot 10^{-41}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$
$Ag_3[Fe(CN)_6]$	$[Ag^+]^3 \cdot [Fe(CN)_6^{---}]$	$9,8 \cdot 10^{-26}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$
Ag_3AsO_3	$[Ag^+]^3 \cdot [AsO_3^{---}]$	$4,5 \cdot 10^{-19}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Ag_3AsO_4	$[Ag^+]^3 \cdot [AsO_4^{---}]$	$1,0 \cdot 10^{-19}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$
CaF_2	$[Ca^{++}] \cdot [F^-]^2$	$4 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
$KHC_4H_4O_6$	$[K^+] \cdot [HC_4H_4O_6^-]$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$

V. Constantes d'instabilité de quelques complexes

Ion central	Equation de dissociation des complexes	Constante d'instabilité K_{inst}	$pK_{inst} = -\log K_{inst}$
Ag^+	$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$	7,2
	$[AgS_2O_3]^- \rightleftarrows Ag^+ + S_2O_3^{--}$	$1 \cdot 10^{-13}$	13,0
	$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	21,0
Al^{+++}	$[AlF_6]^{---} \rightleftarrows Al^{+++} + 6F^-$	$2 \cdot 10^{-24}$	23,7
Cd^{++}	$[Cd(NH_3)_4]^{++} \rightleftarrows Cd^{++} + 4NH_3$	$1 \cdot 10^{-7}$	7,0
	$[CdCl_4]^{--} \rightleftarrows Cd^{++} + 4Cl^-$	$9 \cdot 10^{-3}$	2,05
	$[Cd(CN)_4]^{--} \rightleftarrows Cd^{++} + 4CN^-$	$1{,}4 \cdot 10^{-17}$	16,85
Co^{++}	$[Co(NH_3)_6]^{++} \rightleftarrows Co^{++} + 6NH_3$	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$	4,91
	$[Co(CNS)_4]^{--} \rightleftarrows Co^{++} + 4CNS^-$	$1 \cdot 10^{-3}$	3,0
Co^{+++}	$[Co(NH_3)_6]^{+++} \rightleftarrows Co^{+++} + 6NH_3$	$6 \cdot 10^{-36}$	35,22
Cu^{++}	$[Cu(NH_3)_4]^{++} \rightleftarrows Cu^{++} + 4NH_3$	$4{,}6 \cdot 10^{-14}$	13,34
Cu^+	$[Cu(CN)_4]^{---} \rightleftarrows Cu^+ + 4CN^-$	$5 \cdot 10^{-28}$	27,30
Fe^{++}	$[Fe(CN)_6]^{----} \rightleftarrows Fe^{++} + 6CN^-$	$5 \cdot 10^{-37}$	36,30
Fe^{+++}	$[Fe(CN)_6]^{---} \rightleftarrows Fe^{+++} + 6CN^-$	$5 \cdot 10^{-44}$	43,30
Hg^{++}	$[Hg(CNS)_4]^{--} \rightleftarrows Hg^{++} + 4CNS^-$	$1 \cdot 10^{-22}$	22,0
	$[HgCl_4]^{--} \rightleftarrows Hg^{++} + 4Cl^-$	$6 \cdot 10^{-17}$	16,22
	$[HgI_4]^{--} \rightleftarrows Hg^{++} + 4I^-$	$5 \cdot 10^{-31}$	30,30
Ni^{++}	$[Ni(NH_3)_6]^{++} \rightleftarrows Ni^{++} + 6NH_3$	$6 \cdot 10^{-9}$	8,22
	$[Ni(CN)_4]^{--} \rightleftarrows Ni^{++} + 4CN^-$	$3 \cdot 10^{-16}$	15,52
Sn^{++++}	$[SnCl_6]^{--} \rightleftarrows Sn^{++++} + 6Cl^-$	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$	0,82
Zn^{++}	$[Zn(NH_3)_4]^{++} \rightleftarrows Zn^{++} + 4NH_3$	$3{,}5 \cdot 10^{-10}$	9,46
	$[Zn(CN)_4]^{--} \rightleftarrows Zn^{++} + 4CN^-$	$2 \cdot 10^{-17}$	16,70
	$[Zn(C_2O_4)_3]^{----} \rightleftarrows Zn^{++} + 3C_2O_4^{--}$	$1 \cdot 10^{-9}$	9,0

VI. Préparation de mélanges tampons

pH	Méthode de préparation
0	Solution 1,3 N d'acide chlorhydrique (compte tenu du coefficient d'activité)
1	Ajouter à 194 ml de solution 0,1 N d'acide chlorhydrique 0,75 g de KCl et diluer à 200 ml avec de l'eau
2	Ajouter à 21,2 ml de solution 0,1 N d'acide chlorhydrique 0,75 g de KCl et diluer à 200 ml avec de l'eau
3	Mélanger 102,75 ml de solution 0,2 M de phosphate disodique ($Na_2HPO_4 \times 2H_2O$) avec 397,25 ml de solution 0,1 M d'acide citrique $C_6H_8O_7 \times H_2O$
4	Mélanger 192,75 ml de solution 0,2 M de phosphate disodique ($Na_2HPO_4 \times 2H_2O$) avec 307,25 ml de solution 0,1 M d'acide citrique $C_6H_8O_7 \times H_2O$
5	Mélanger 257,5 ml de solution 0,2 M de $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ avec 292,5 ml de solution 0,1 M d'acide citrique $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
6	Mélanger 315,75 ml de solution 0,2 M de $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ avec 184,25 ml de solution 0,1 M d'acide citrique $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
7	Mélanger 411,75 ml de solution 0,2 M de $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ avec 88,25 ml de solution 0,1 M d'acide citrique $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
8	Mélanger 486,25 ml de solution 0,2 M de $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ avec 13,75 ml de solution 0,1 M d'acide citrique $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
9	Mélanger 106,5 ml de solution 0,1 M de NaOH avec 250 ml de solution 0,1 M d'acide borique
10	Mélanger 219,5 ml de solution 0,1 M de NaOH avec 250 ml de solution 0,1 M d'acide borique dans une solution 0,1 N de KCl
11	Mélanger 120 ml de solution 0,1 M de NaOH dans 400 ml de solution 0,15 M de $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$
12	Mélanger 300 ml de solution 0,1 M de NaOH dans 200 ml de solution 0,15 M de $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$
13	Solution 0,1 M de NaOH

VII. Solution d'indicateurs de pH

Indicateur	Zone de virage	Coloration *		Préparation de la solution d'indicateur
		de la forme acide	de la forme basique	
Bleu de thymol	1,2 à 2,8	Rouge	Jaune	Dissoudre 0,2 g de l'indicateur dans 100 ml d'alcool éthylique à 50 %
» »	8,0 à 9,6	Jaune	Bleue	
Hélianthine (méthyl-orange)	3,1 à 4,4	Rose	Jaune-orangé	Dissoudre 0,035 g de l'indicateur dans 100 ml d'eau
Indicateur universel de Kolthoff	2,0 à 10,0	Voir p. 86	Voir p. 86	Mélanger les volumes suivants de solutions alcooliques à 0,1 % d'indicateurs : a) 15 ml de diméthylamino-azobenzène ; b) 20 ml de bleu de bromothymol ; c) 5 ml de rouge de méthyle ; d) 20 ml de phénolphtaléine ; e) 20 ml de thymolphtaléine **
Phénolphtaléine	8,0 à 10,0	Incolore	Rouge	Dissoudre 0,1 g de l'indicateur dans 100 ml d'alcool éthylique
Rouge de méthyle	4,4 à 6,2	Rouge	Jaune	Dissoudre 0,1 g de l'indicateur dans 100 ml d'alcool éthylique
Rouge de phénol	6,8 à 8,0	Jaune	Rouge	Dissoudre 0,1 g de l'indicateur dans 100 ml d'alcool éthylique à 25 %
Thymolphtaléine	9,3 à 10,5	Incolore	Bleue	Dissoudre 0,5 g de l'indicateur dans 100 ml d'alcool éthylique
Violet de méthyle ***	0 à 2	Verte	Violette	Dissoudre 0,042 g de l'indicateur dans 100 ml d'eau

* La coloration de la forme acide s'observe à partir de la limite inférieure de la zone de virage et celle de la forme basique a partir de la limite supérieure de la zone de virage.

** Le mélange de ces indicateurs est vendu en poudre contenue dans des ampoules de verre sous le nom de «ЗИВ I». Une ampoule contient 0,16 g de mélange ; son contenu doit être dissous dans 100 ml d'alcool éthylique à 80 %. Voir aussi ce qui est dit p. 86 sur le papier indicateur universel vendu par le Laboratoire de Riga de la Société de Chimie Mendéléev de l'U.R.S.S.

*** Pour pH 1, le violet de méthyle a une couleur bleue.

VIII. Potentiels normaux d'oxydo-réduction
Légende: (g) gaz ; (l) liquide ; (s) solide

Forme réduite	Nombre d'électrons mis en jeu	Forme oxydée	Potentiels E_0 en volts
Li(s)	1*e*	Li^+	—2,96
K(s)	1*e*	K^+	—2,92
Ca(s)	2*e*	Ca^{++}	—2,76
Na(s)	1*e*	Na^+	—2,71
Mg(s)	2*e*	Mg^{++}	—2,34
Al(s)	3*e*	Al^{+++}	—1,30
Mn(s)	2*e*	Mn^{++}	—1,10
Zn(s)	2*e*	Zn^{++}	—0,76
S^{--}	2*e*	S(s)	—0,51
Fe(s)	2*e*	Fe^{++}	—0,44
Cr^{++}	1*e*	Cr^{+++}	—0,41
Cd(s)	2*e*	Cd^{++}	—0,40
Ni(s)	2*e*	Ni^{++}	—0,23
Sn(s)	2*e*	Sn^{++}	—0,14
Pb(s)	2*e*	Pb^{++}	—0,13
Fe(s)	3*e*	Fe^{+++}	—0,04
$H_2(g)$	2*e*	$2H^+$	0,00
Sn(s)	4*e*	Sn^{++++}	+0,01
$2S_2O_3^{--}$	2*e*	$S_4O_6^{--}$	(+0,1)
H_2S	2*e*	$S(s) + 2H^+$	+0,14
Sn^{++}	2*e*	Sn^{++++}	+0,15
Cu^+	1*e*	Cu^{++}	+0,17
Sb(s)	3*e*	Sb^{+++}	+0,20
$SO_3^{--} + H_2O$	2*e*	$SO_4^{--} + 2H^+$	+0,22
Bi(s)	3*e*	Bi^{+++}	+0,23
Cu(s)	2*e*	Cu^{++}	+0,34
Cu(s)	1*e*	Cu^+	+0,52
$MnO_2(s) + 4OH^-$	3*e*	$MnO_4^- + 2H_2O$	+0,54
$2I^-$	2*e*	$I_2(s)$	+0,54

Suite

Forme réduite	Nombre d'électrons mis en jeu	Forme oxydée	Potentiels E_0 en volts
$AsO_3^{---} + H_2O$	2*e*	$AsO_4^{---} + 2H^+$	+0,57
MnO_4^{--}	1*e*	MnO_4^-	+0,66
H_2O_2	2*e*	$O_2(g) + 2H^+$	+0,68
Fe^{++}	1*e*	Fe^{+++}	+0,77
$NO_2(g) + H_2O$	1*e*	$NO_3^- + 2H^+$	+0,77
Ag(s)	1*e*	Ag^+	+0,80
Hg(l)	2*e*	Hg^{++}	+0,86
$NH_4^+ + 3H_2O$	8*e*	$NO_3^- + 10H^+$	+0,87
$NO(g) + 2H_2O$	3*e*	$NO_3^- + 4H^+$	+0,95
$NO(g) + H_2O$	1*e*	$HNO_2 + H^+$	+0,98
$2Br^-$	2*e*	$Br_2(l)$	+1,07
$I^- + 3H_2O$	6*e*	$IO_3^- + 6H^+$	+1,08
$I_2(s) + 6H_2O$	10*e*	$2IO_3^- + 12H^+$	+1,20
$2H_2O$	4*e*	$O_2(g) + 4H^+$	+1,23
$Mn^{++} + 2H_2O$	2*e*	$MnO_2(s) + 4H^+$	+1,24
Au(s)	3*e*	Au^{+++}	+1,29
$Br^- + H_2O$	2*e*	$HBrO + H^+$	+1,35
$2Cl^-$	2*e*	$Cl_2(g)$	+1,36
$2Cr^{+++} + 7H_2O$	6*e*	$Cr_2O_7^{--} + 14H^+$	+1,36
$Cl^- + 3H_2O$	6*e*	$ClO_3^- + 6H^+$	+1,44
$Pb^{++} + 2H_2O$	2*e*	$PbO_2(s) + 4H^+$	+1,46
Au(s)	1*e*	Au^+	+1,50
$Mn^{++} + 4H_2O$	5*e*	$MnO_4^- + 8H^+$	+1,51
$2H_2O$	2*e*	$H_2O_2 + 2H^+$	+1,80
$Bi^{+++} + Na^+ + 3H_2O$	2*e*	$NaBiO_3(s) + 6H^+$	>+1,80
Co^{++}	1*e*	Co^{+++}	+1,84
$2SO_4^{--}$	2*e*	$S_2O_8^{--}$	+2,05
$O_2(g) + H_2O$	2*e*	$O_3(g) + 2H^+$	+2,07
$2F^-$	2*e*	$F_2(g)$	+2,85

IX. Masses atomiques de quelques éléments

Elément	Symbole	Masse atomique	Elément	Symbole	Masse atomique
Aluminium	Al	26,98	Magnésium	Mg	24,32
Antimoine	Sb	121,76	Manganèse	Mn	54,94
Argent	Ag	107,880	Mercure	Hg	200,61
Arsenic	As	74,91	Molybdène	Mo	95,95
Azote	N	14,008	Nickel	Ni	58,71
Baryum	Ba	137,36	Or	Au	197,0
Bismuth	Bi	209,00	Oxygène	O	16
Bore	B	10,82	Palladium	Pd	106,4
Brome	Br	79,916	Phosphore	P	30,975
Cadmium	Cd	112,41	Platine	Pt	195,09
Calcium	Ca	40,08	Plomb	Pb	207,21
Carbone	C	12,011	Potassium	K	39,100
Césium	Cs	132,91	Radium	Ra	226,05
Chlore	Cl	35,457	Sélénium	Se	78,96
Chrome	Cr	52,01	Silicium	Si	28,09
Cobalt	Co	58,94	Sodium	Na	22,991
Cuivre	Cu	63,54	Soufre	S	32,066
Etain	Sn	118,70	Strontium	Sr	87,63
Fer	Fe	55,85	Titane	Ti	47,90
Fluor	F	19,00	Tungstène	W	183,86
Hydrogène	H	1,0080	Uranium	U	238,07
Iode	I	126,91	Vanadium	V	50,95
Lithium	Li	6,940	Zinc	Zn	65,38

INDEX

A

Accepteurs 244
Acétate (ion)
  réactions 501-502
Acétate d'amyle 501
— d'éthyle 501
— d'uranyle 98
— — préparation de la solution 569
— — réactif du sodium 98
Acide acétique 501
— arsénique 253
— borique 466
— bromhydrique 477
— carbonique 461
— chlorhydrique 474
— chromotropique 443
— — préparation de la solution 569
— — réactif du titane 443
— ferricyanhydrique 490
— ferrocyanhydrique 489
— fluorhydrique 467
— iodhydrique 479
— métaborique 466
— nitreux 499
— nitrique 496
— orthoborique 466
— orthophosphorique 462
— oxalique 471
— perchromique 290
— permanganique 502
— pervanadique 444
— phénylarsinique 253
— phosphomolybdique 419
— — préparation de la solution 419
— — réactif de l'antimoine 419
— picrique 423
— stannique 423
— sulfhydrique 482
— sulfureux 456
— sulfurique 455
— tartrique 91
— tétraborique 466
— thiocyanique 486
— thiosulfurique 459
— tungstique 447
Acides
  constantes de dissociation 573
Acides
  degré de dissociation 572
  pK des 573
  polysiliciques 469
  préparation des solutions 565
  théorie protolytique 156
Action de masse (loi d') 43, 46
Activité
  coefficient d' 65
  des ions 65
Adsorption interne 209
Alizarine 283
  préparation de la solution 569
  réactif de l'aluminium 283
  — de l'ion fluorure 469
Alliages
  d'aluminium 538
  — analyse 542
  de cuivre 538
  — analyse 541
  d'étain 538
  — analyse 543
  de fer 536
  — analyse 540
  de magnésium 538
  de plomb 538
  — analyse 543
  propriétés et composition 537
Aluminium
  alliages 538
  — analyse 542
  réactions 279-285
Aluminon 283
  préparation de la solution 569
  réactif de l'aluminium 283
Ammonium (ion) 100-104
  élimination 102
  mercurithiocyanate d'
  — préparation de la solution 571
  — réactif du cobalt 310
  — — du zinc 305
  polysulfure d' 405
  réactions 100-104
  sels d'
  — préparation des solutions 566-567
  sulfure d' 194
Ampholytes v. Composés amphotères

Analyse(s)
des alliages 536-543
des anions v. Anions
des cations v. Cations
chimiques 10
chromatographique 13
fractionnée 28
par fluorescence 11
marche systématique 28
des métaux 536-541
microcristalloscopique 10
observations préliminaires 513-514
physico-chimiques 13
physiques 11
polarographique 13
préparation de la substance 513-514
pyrochimiques 14
qualitative 9
— sans sulfure d'hydrogène 435-437
quantitative 9
des solides 519
— insolubles dans les acides 523
— — dans l'eau 521
— solubles dans l'eau 519
spectrale 11
systématique 28
à la touche (stilliréactions) 10
Aniline 444, 570
Anions
analyse de mélanges
— — de Cl^-, Br^- et I^- 481-482
— — de PO_4^{---}, AsO_4^{---} et AsO_3^{---} 465
— — de S^{--}, $S_2O_3^{--}$, SO_3^{--} et SO_4^{--} 484-486
— — de Ier-IIIème groupes 504-511
— — de IIème groupe 493-496
classification 453-454
identification 507-511
Ier groupe 454-455
— — réactif général 455
IIème groupe 473
— — réactif général 473
IIIème groupe 496
Antimoine
réactions 417-421
Argent
réactions 371-373
Arséniate (ion)
réactions 413-417
Arsenic
réactions 412-417
Arsénite (ion)
réactions 412-413
Atmosphère ionique 64

B

Baryte (eau de) 566
Baryum
réactions 173-176
Bases
constantes de dissociation 574
degré de dissociation 572
pK des 574
préparation des solutions 566
Benzidine 289
préparation de la solution 570
réactif du chrome 289
— du cuivre 380
— de l'ion ferricyanure 492
— de l'ion phosphate 464
— du manganèse 300
— du plomb 375
Bismuth
réactions 384-392
Bleu de méthylène 470
— de molybdène 420
— de Prusse 239
— de Thénard 285
— de thymol 85, 580
— de Turnbull 295
Borate (ions)
réactions 466-467
Brome (eau de)
préparation de la solution 570
Bromure (ion)
réactions 477-478

C

Cadmium
réactions 381-384
Calcination sur charbon avec du carbonate de sodium 514
Calcium
réactions 178-180
Carbonate (ion)
réactions 461-462
Catalyseurs 358
Cations
classification 29-35
marche générale de l'analyse 519-526
— — — en présence de l'ion phosphate 526-532
structures électroniques 363
Ier groupe
— — analyse d'un mélange 110-116
— — caractéristiques générales 90-91

Cations
Ier groupe
— — marche de l'analyse 111-116
— — — — en présence de l'ion phosphate 526-532
— — réactions 112-113
IIème groupe
— — analyse d'un mélange 181-189
— — caractéristiques générales 162-164
— — marche de l'analyse 184-189
— — — — en présence de l'ion phosphate 526-532
— — réactif général 164-167
— — réactions 182
IIIème groupe
— — analyse d'un mélange 313-320
— — caractéristiques générales 268-274
— — marche de l'analyse en présence de l'ion phosphate 526-532
— — réactif général 274-279
— — réactions 314-317
IVème groupe
— — analyse d'un mélange 392-400
— — caractéristiques générales 361-364
— — marche de l'analyse 390-391
— — réactifs généraux 364-370
— — réactions 388-389
Vème groupe
— — analyse d'un mélange 426-435
— — caractéristiques générales 402-407
— — marche de l'analyse 427-435
— — réactif général 407-412
— — réactions 428-429
Chalumeau 514
Chaux (eau de) 566
Chélates 252
Chimie analytique
historique 35-40
méthodes 9-13
objet 9-13
Chlorure de cobalt
préparation de la solution 570
Chlorure (ion)
réactions 474-477
Chromate (ion)
réactions 289-291
Chrome (ions)
réactions 285-291
Coagulation 206
Cobalt (ion)
réactions 307-311
Coefficient d'activité 65
Colloïdes 205
Colonne chromatographique 532
Coloration de la flamme par
antimoniure d'hydrogène 425
baryum 176
bore 466-467
calcium 180
cuivre 381
potassium 96
sodium 99-100
strontium 178
Complexes
constante d'instabilité 245, 578
dissociation 239
importance pour l'analyse 249-255
stabilité 244-249
structure 240-244
Composés amphotères 230-236
— de coordination non saturés 241
Concentration des solutions 20-23
— — molaire 23
— — normale 20
Conductibilité électrique 49
Coordinats 240
Coordination
indice de 241
sphère de 240
théorie de 240
Coprécipitation 208-211
— d'adsorption 209
Couche de diffusion 204
Cuivre
alliages 538
— analyse 541
réactions 378-381
Curcuma (papier de) 466

D

Debye et Hückel
théorie des électrolytes forts 63
Degré de dissociation 48, 572
— — apparent 51
— d'hydrolyse 221
Dichromate (ion)
réactions 289-291
Dilution limite 24
Diméthylglyoxime 252
préparation de la solution 570

Diméthylglyoxime
réactif du fer ferreux 295
— du nickel 312
Diphénylamine
préparation de la solution 570
réactif de l'ion ferricyanure 492
— — nitrate 498
Diphénylcarbazide 377
préparation de la solution 570
réactif du mercure 377-378
Diphénylthiocarbazone v. Dithizone
Dipicrylamine 96
préparation de la solution 96, 570
réactif du potassium 96
Dipôles 53
Dispersion
milieu de 201
Dissociation
des complexes 239
constante de 53-58, 573-574
— thermodynamique 69
degré de 49
— apparent 51
de l'eau 70-75
électrolytique 49
des sels doubles 239
Dissolution
des métaux et alliages 536
des précipités 144-148
des substances solides 519-526
Dithizone 304
préparation de la solution 570
réactif du zinc 304
Donneurs 244

E

Eau
de baryte 566
de brome 570
de chaux 566
dissociation 70-75
— constante 70
distillée 87
iodée 570
oxygénée 570
produit ionique 71
régale 278
Effet de sel 126
Electrode normale à hydrogène 340
Electrolytes
dissociation 49
faibles 48-53
forts 48-53
— état dans les solutions 62-65
produit de solubilité 575-577
solubilité 575-577
Electrolytes
transformation d'électrolytes peu solubles les uns dans les autres 148-153
Elément galvanique v. Pile
Empois d'amidon 570
Emulsion 201
Equation de *Nernst* 343
Equations des réactions
ioniques 62
méthode iono-électronique d'établissement 262
d'oxydo-réduction 258-266
Equilibre
chimique 43, 45
constante d' 47
dynamique 45
ionique 59
mobile 45
Essai à blanc 26
Etain
alliages 538
— analyse 543
réactions 421-426
Evaporation 103-104

F

Fer
alliages 536
— analyse 540
ferreux
— réactions 294-296
ferrique
— réactions 292-294
Ferricyanure (ion)
réactions 490-492
Ferrocyanure (ion)
réactions 489-490
Filtrage 170
Filtres 170-171
Flavitski, méthode de trituration de 14
identification de l'ion acétate 501
— — cobalt 310
— — ferrique 294
Floculation 206
Flottation 26
Fluorure (ion)
réactions 467-469
« Fondants » 14
Force ionique des solutions 67
Fuchsine
préparation de la solution 570
réactif de l'ion bromure 478
— — sulfite 459
Fusion 14

G

Gels 207
Glycérol 382
  préparation de la solution 570
  réactif du cadmium 382

H

Hélianthine 85, 580
Hydratation des solutions 55
  théorie de *Mendéléev* 55
Hydrates d'ions 55
Hydrolyse
  constante d' 221
  degré d' 221
Hydronium 55
Hydroxydes
  pH de précipitation 136
Hydroxyquinoléine v. Oxine

I

Ilinski, réactif de
  préparation de la solution 571
  réactif du cobalt 309-310
Indicateurs de pH 83
  préparation des solutions 580
  universels 86
  zone de virage 84
Iodure (ion)
  réactions 479-481
Ion central 240
Ions
  activité 65
  coefficient d'activité 65
  communs 59
  hydrates d' 55
  solvates d' 54

K

Kossel, théorie de la structure
  des molécules de 234

L

Lanthane, nitrate de
  préparation de la solution 571
  réactif de l'ion acétate 502
Lavage des précipités 171-173
Liaison par coordinence 243
— donneur-accepteur 243
Ligands v. Coordinats
Limite de sensibilité 24
Liqueur des anions 534
Lois
  d'action de masse 43, 46
  de dilution 56

M

Macroanalyse 10
Magnésium
  alliages 538
  réactions 104-110
Manganèse (ion)
  réactions 296-301
Masses atomiques 583
Mercure
  réactions 375-378
Métaux
  analyse 536-541
  série des tensions 348
  techniquement purs 536
Méthylorange v. Hélianthine
Micelle 204
Microanalyse 10
Microchambre à gaz 101
Microcristalloscopie des ions
  aluminium 284-285
  antimoine 420-421
  argent 373
  arséniate 417
  arsenic 417
  baryum 175-176
  bismuth 392
  cadmium 384
  calcium 179-180
  cobalt 310
  cuivre 380
  dichromate 291
  étain 424-425
  fluorure 469
  magnésium 106-107
  manganèse 301
  mercure 378
  nickel 313
  nitrate 499
  nitrite 501
  plomb 375
  potassium 95-96
  silicate 471
  sodium 99
  strontium 177-178
  sulfate 456
  zinc 306-307
Mixture magnésienne
  préparation de la solution 570

Mixture magnésienne
réactif de l'ion arséniate 414
— — phosphate 463
Molécules
structure d'après *Kossel* 234
Molybdate (ion)
réactions 445-447
Molybdène 439
Morin 284
préparation de la solution 571
réactif de l'aluminium 284

N

α-Naphtylamine 500
préparation de la solution 571
réactif de l'ion nitrite 500
Nernst
équation de 343
Nessler, réactif de
préparation de la solution 571
réactif de l'ammonium 101
Nickel (ion)
réactions 311-313
Nitrate (ion)
réactions 496-499
Nitrite (ion)
élimination 500
réactions 499-501
p-Nitrobenzèneazorésorcinol (magnéson) 107
préparation de la solution 571
réactif du magnésium 107
Nitron 499
α-Nitroso-β-naphtol 309
préparation de la solution 571
réactif du cobalt 309-310
Noir d'aniline 444

O

Occlusion 209
Oxalate (ion)
élimination 473
réactions 471-473
Oxine 106
préparation de la solution 570
réactif de l'antimoine 420
— du bismuth 387
— du magnésium 106
Oxydants 258
Oxydation 257
Oxydo-réduction
potentiels d' 342
couples d' 340
Oxysulfosels 410

P

Papier de curcuma 466
Peptisation 208
Perles colorées (formation) 14
Permanganate (ion)
réactions 502-504
pH 70
détermination 83-88
des solutions salines 229
— calcul 225
Phase dispersée 201
Phases 118
Phénolphtaléine 85
Phosphate (ion)
élimination 529-531
réactions 462-465
Pile galvanique 256
Pissette 171
pK des acides et des bases 573-574
Plomb
alliages 538
— analyse 543
réactions 373-375
Plaque à godets 108
Postprécipitation 210
Potassium
orthoantimoniate de 97
— réactif du sodium 97
réactions 91-96
tétra-iodomercurate de 420
xanthogénate de 446
Potentiels
ioniques 404
normaux d'oxydation 346, 581-582
d'oxydation 338-345
d'oxydo-réduction (ou rédox) 342
Précipitation
des cations du IVème groupe 364-370
complète 29
des complexes 247
avec entraîneur 211
essai de précipitation complète 168
fractionnée 142-148
des hydroxydes 136
pratiquement complète 131
par le sulfure d'hydrogène 367-369
Précipités
dissolution 144-148
formation 130-142
lavage 171-173
séparation de la solution 167-173
solubilité 197, 199
Prisme à indigo 99

Produit
des activités 120
ionique
— de l'eau 71
— des électrolytes peu solubles 125
de solubilité 118-125, 575-577
— réduit 152
Protection colloïdale 207
Pyrogallol 373
réactif de l'argent 373

R

Rapport limite 27
Réactif
d'*Ilinski* 309-310
molybdique
— préparation de la solution 571
— réactif de l'arsenic 414
— — de l'ion phosphate 463
de *Nessler* 101, 571
tartromolybdique
— préparation de la solution 571
— réactif de l'ion phosphate 464-465
de *Tchougaev* 252, 570
Réactifs
généraux 29
— des anions
— — du Ier groupe 455
— — du IIème groupe 473
— des cations
— — du IIème groupe 164-167
— — du IIIème groupe 274-279
— — du IVème groupe 364-370
— — du Vème groupe 407-412
préparation des solutions 565-572
Réaction(s)
analytique 10
autocatalytiques 359
par coloration de la flamme v. Coloration
conditions de réalisation 13-17, 23-29
conjuguées 358
constante de vitesse 44
directe 43
d'échange 153-155
effet extérieur 15
équations ioniques 62
d'identification 29
inverse 43
irréversible 43
microcristalloscopiques 17-20
Réaction(s)
d'oxydo-réduction 255-266
— constantes d'équilibre 354-359
— influence de la concentration et de la réaction du milieu 350-354
— sens 345-350
procédés d'exécution 13-17
réversible 43
sélectives 27
sensibilité 23-27
de séparation 167-173
spécificité 23-27
à la touche pour
aluminium 283
antimoine 419-420
argent 372
baryum 177
bismuth 387, 392
chrome 283
cobalt 309
cuivre 380
étain 423
ferrocyanure 489
fluorure 468-469
magnésium 108
manganèse 300
molybdate 444
nickel 312
phosphate 464-465
plomb 375
potassium 96
strontium 177
titane 443
vanadate 444-445
zinc 304
par trituration v. Trituration
vitesse 44
par voie humide 13
— sèche 13
— — d'identification de l'aluminium 285
— — — du chrome 286
— — — du cobalt 310
— — — de l'ion permanganate 504
— — — du manganèse 301
— — — du zinc 307
Réducteurs 258
Réduction 257
Règle des séries 153
Reprécipitation 210
Rhodamine B 419
préparation de la solution 571
réactif de l'antimoine 419
Rouge de méthyle 85
— de phénol 85

S

Sels
basiques 91
complexes 240
— internes 251
degré de dissociation 48, 572
doubles 239
hydrolyse des 212-221
Semi-microanalyse 10
Série des tensions des métaux 348
Silicate (ion)
réactions 469-471
Sodium
cobaltinitrite de
— préparation de la solution 570
— réactif du potassium 94
nitroprussiate de
— préparation de la solution 571
— réactif de l'ion sulfure 483
— — — sulfite 459
réactions 96-100
rhodizonate de 177
sulfure de
— réactif du Vème groupe 407-412
— — préparation de la solution 571
Solubilité
effet des ions communs 59
des précipités 197, 199
Solutions
colloïdales (sols) 202
— méthodes d'obtention 203
concentration 20-23
— molaire 23
— normale 20
force ionique 67
non saturées 125
salines 229
— calcul du pH 225
saturées 119, 125
sursaturées 125
théorie de l'hydratation de *Mendéléev* 55
vraies 202
Solvates d'ions 54
Spécificité
du réactif 23-27
de la réaction 23-27
Sulfate de calcium
préparation de la solution 568
réactif du strontium 176
Sulfate (ion)
réactions 455-456
Sulfite (ion)
réactions 456-459
Sulfosels (thiosels) 402
Sulfure d'hydrogène 191
Sulfure (ion)
réactions 482-484
Sulfures
action des acides 196-201
précipitation 191-195
solubilité 199
Suspension 201
Système dispersé 201
Systèmes
colloïdaux 201-208
hétérogènes 118
homog nes 118
tampons 76-83

T

Tampons
mélanges 77, 82
— préparation 579
systèmes 76-83
Tchougaev, réactif de
v. Diméthylglyoxime
Tensions (série des) 348
Théorie
de la coordination de *Werner* 240
de la dissociation électrolytique 50
des électrolytes forts de *Debye* et *Hückel* 63
de l'hydratation de *Mendéléev* 55
protolytique 156
Thiocyanate (ion)
réactions 486-488
Thiosels (sulfosels) 402
Thiosulfate (ion)
réactions 459-460
Titane
réactions 442-443
Thymolphtaléine 85, 580
Tournesol 84
Trituration (méthode de *Flavitski*) 14
identification de l'ion acétate 501
— du cobalt 310-311
— du fer 294
— du manganèse 301
Tungstène 440
Tungstate (ion)
réactions 447

U

Ultramicroanalyse 10
Uranylacétate de zinc
préparation de la solution 569
réactif du sodium 98

V

Vanadate (ion)
  réactions 443-445
Vanadium 439
Vert malachite 459
— de Rinmann 307
Violet de méthyle 85, 306, 580
  réactif de l'antimoine 419
  — du zinc 305-306

W

Werner
  théorie de la coordination de 240

Z

Zinc (ion)
  réactions 301-307
Zirconyle, nitrate de
  préparation de la solution 571
  réactif de l'ion fluorure 468

X

Xanthogénate de potassium 446
  réactif du molybdène 446